

**Untersuchungen zur in situ Bildung oxidischer Verschleißschutzschichten
bei Temperaturen bis 800 °C im Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂
und Entwicklung eines Verschleißmodells**

Vorgelegt von

Dipl.-Min. Rasim Yarim

aus Aksaray

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Hans-Jürgen Hoffmann

Berichter : Prof. Dr. Helmut Schubert

Berichter : Prof. Dr. Karl-Heinz Habig

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 08.04.2004

Berlin 2004

D83

meinen Eltern gewidmet

Danksagung

Diese Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) entstanden. Ich möchte mich bei **allen**, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich bedanken. Insbesondere bei meinen Betreuern:

Prof. Dr. rer. nat. Helmut Schubert (TU Berlin) und

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (BAM)

für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung dieser Arbeit,

sowie Dr.-Ing. R. Wäsche (BAM V.41 „Strukturkeramik und Verbundwerkstoffe“), Dr.-Ing. M. Woydt (BAM VIII.11 „Reibungs- und Verschleißprüftechnik; Bauteiltribologie“) und Dr.-Ing. D. Klaffke (BAM VIII.12 „Schwingungsverschleiß; Mikrotribologie; Kryotribologie“) für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit, für alle weiteren Hinweise und Diskussionen im Zusammenhang mit der Durchführung der Experimente, sowie für die Bewegungsfreiheit bei der Umsetzung der eigenen Ideen,

den Mitarbeitern der Laboratorien V.41, VIII.11, VIII.12, V.11 „Elektronenmikroskopie“, V.22 „Werkstoffmechanik der Hochleistungskeramik und Fertigungsprozesse“, S.11 „Zuverlässigkeit von Prüf- und Messsystemen“, VIII.22 „Dünnschichttechnologien“, IV.2 „Umweltrelevante Material- und Produkteigenschaften“, VIII.23 „Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse; Rastermikroskopie“, VIII.1 „Tribologie und Verschleißschutz“, I.32 „Schwingungsspektroskopie“ und VIII.2901 „Entwicklung und Charakterisierung von Referenzmaterialien in der Oberflächentechnik“ der BAM danke ich dafür, dass sie mich herzlich in ihr Team aufgenommen haben und mir in vielfältiger Weise behilflich waren,

Dr. T. Murakami (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba / Japan) für die produktive Zusammenarbeit bei der Herstellung und tribologischer Untersuchung von SPS-Probekörpern,

Dr. U. Gerlach (Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS), Dresden) für die Unterstützung der Zusammenarbeit mit dem IKTS,

Dr. G. Leitner (IKTS, Dresden) für die Bestimmung der thermomechanischen Eigenschaften,

Dr. M. Schneider und Dr. L. Wilde (Institut für Angewandte Chemie Berlin – Adlershof (ACA)) für die in situ durchgeführte Röntgenphasenanalyse,

Dr. H. Riesemeier (BAM I.4901 „Entwicklung und Anwendung computertomographischer Verfahren“) und Dr. M. Radtke (BAM I.4 „Nuklearanalytik“) für die XANES - Analyse an der BAM –Beam Line BESSY II und

Prof. Dr. K. Kato (Tohoku University, Sendai / Japan) und Dr. K. Adachi (damals University of Chambridge, Chambridge / England) für das entgegengebrachte Interesse und den Prototypenbau.

Kurzfassung

Das tribologische Verhalten an selbsthergestellten keramischen Partikelverbundwerkstoffen im quasiternären Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ einschließlich der quasibinären Randsysteme SiC-TiC und SiC-TiB₂ wurde untersucht. Die Herstellung der Probekörper erfolgte mittels drucklosem Sintern, Gasdrucksintern und Spark-Plasma-Sintern. Nach Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe wurde das Reibungs- und Verschleißverhalten mit der Pin-on-disk-Versuchsanordnung unter oszillierender sowie kontinuierlicher Gleitbewegung bei einer Normalkraft von 10 N charakterisiert.

Die Experimente wurden überwiegend mit der Schwingungverschleißmethode durchgeführt. Dabei fand die Untersuchung in Luft mit einer Schwingweite von 0,8 mm und einer Zyklenzahl von 10^5 und $6 \cdot 10^5$ bei Frequenzen von 10 und 20 Hz bei Raumtemperatur unter Variation der relativen Luftfeuchte von 1 bis 100 % sowie bei Umgebungstemperaturen bis 800 °C. Als Gegenkörper wurden SiC- und Al₂O₃-Kugeln eingesetzt. Der Einfluss der Porosität sowie der Kohlenstoffadditivmenge der Probekörper auf das tribologische Verhalten wurden untersucht. Ergebnisse bei Raumtemperatur zeigen eine Abnahme der Reibungszahl mit zunehmender relativer Feuchte. SiC-reiche Zusammensetzungen zeigen auch eine Abnahme des Gesamtverschleißkoeffizienten mit zunehmender relativer Feuchte. Hochtemperaturversuche wurden mit einer Schwingweite von 0,8 mm und einer Zyklenzahl von 10^5 mit einer Frequenz von 20 Hz bei Umgebungstemperaturen bis 800 °C durchgeführt. Die Reibungszahl steigt im allgemeinen mit zunehmender Umgebungstemperatur. Der Verschleiß durchläuft je nach Zusammensetzung bei höheren Temperaturen ein Maximum und nimmt bei weiterer Temperaturerhöhung wieder ab. Nach Untersuchung des statischen Oxidationsverhaltens eines ausgesuchten Verbundwerkstoffes wurde der Einfluss der Voroxidation bei 800 °C von drei ausgesuchten Zusammensetzungen bei Raumtemperatur untersucht.

Die Zusammensetzungen S50 (SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol %) und S100 (SSiC) wurden für Gleitverschleißversuche ausgewählt. Dabei wurde die Paarung SSiC/S50 sowie zu Vergleichszwecken auch SSiC/S100 untersucht. Die Beanspruchung erfolgte in Luft zwischen 22 °C und 800 °C bei Gleitgeschwindigkeiten von 0,1 m/s bis 4 m/s. Der Einfluss der Flächenpressung wurde bei $p_0 = 1\,484\text{ MPa}$ und $p_0 = 1\,244\text{ MPa}$ untersucht. Der Gleitweg lag zwischen 2 000 m und 97 567 m. Nach einem Gleitweg von 97 567 m und einer Gleitgeschwindigkeit von 3,9 m/s bei 800 °C wurde eine Reibungszahl von $f = 1,1$ und ein Gesamtverschleißkoeffizient von $k = 3,57 \cdot 10^{-7}\text{ m}^3/\text{Nm}$ ermittelt. Der geringe Verschleiß ist auf den im Laufe des Versuches in der Grenzfläche in situ gebildeten Oxidfilm zurückzuführen. Voroxidierte Probekörper wurden bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C unter Variation der Gleitgeschwindigkeit von 0,1 m/s bis 4 m/s untersucht.

Verschiedene oberflächensensitive Analysemethoden wurden zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien sowie der Verschleißflächen und -produkte für die Bestimmung der Verschleißmechanismen eingesetzt. Theoretische Abschätzungen sowie Beobachtungen der Reibungswärme mittels Infrarot-Kamera wurden durchgeführt. Im Laufe der tribologischen Beanspruchung bildet sich bei der Gleitpaarung SSiC/S50 bei Umgebungstemperaturen von 800 °C in einem Gleitgeschwindigkeitsbereich von $2\text{ m/s} \leq v \leq 4\text{ m/s}$ ein kontinuierlich ausgeweiteter Oxidfilm in der tribologischen Grenzfläche. Nach vollständiger Benetzung der Grenzfläche dominiert der Oxidfilm das tribologische Verhalten. Der Oxidfilm lässt sich nach Analyseergebnissen in zwei Zonen aufteilen. Die Zone 1 besteht aus einer amorphen Si-B-Ti-C-O-Matrix mit eingebetteten Kristalliten aus Ti_nO_{2n-1}, TiO₂ und SiO₂. Die Zone 2, die zwischen der Zone 1 und dem nichtoxidischen keramischen Grundmaterial liegt, besteht ausschließlich aus einer amorphen Schicht. In der Zone 2 herrschen hauptsächlich durch das Vorhandensein von Kohlenstoff reduzierende Bedingungen, wodurch sie bis 800 °C amorph bleibt und auf dem nichtoxidischen Grundmaterial haftet.

Abstract

Tribological behaviour of self-mated particulate ceramic composites in the ternary system SiC-TiC-TiB₂ including the binary systems SiC-TiC and SiC-TiB₂ has been investigated. The test bodies have been manufactured via pressureless sintering, gas pressure sintering and spark-plasma-sintering. After determination of chemical and physical properties of the composite materials the friction and wear behaviour has been characterized under oscillating as well as continuous sliding wear conditions by a normal force of 10 N.

The experiments were carried out mainly by the oscillating sliding test method. The investigations were fulfilled in air with a stroke of 0.8 mm and a number of cycles 10^5 to $6 \cdot 10^5$ and a frequency of 10 Hz and 20 Hz at room temperature under variation of relative humidity as well as at temperatures up to 800 °C. As a counter body SiC and Al₂O₃ balls were used. The test parameters were varied according to a wear mapping. The effect of porosity as well as carbon additive on the wear behaviour was investigated. Results at room temperature show a decrease of friction coefficient with increasing relative humidity. SiC-rich composites show also a decrease of wear with increasing relative humidity. High temperature tests were carried out with a stroke of 0.8 mm and a number of cycles of 10^5 and a frequency of 20 Hz at surrounding temperatures up to 800 °C. The friction coefficient rises in general with increasing temperature. The wear passes a maximum at higher temperatures depending on composition and it decreases again at further temperature rise. After investigation on static oxidation behaviour of a chosen composite material the effect of pre-oxidation on three different compositions at room temperature was investigated.

The samples S50 (SiC-TiC TiB₂; 50:25:25 mol %) and S100 (SSiC) were selected for continuous sliding wear tests. The sliding pairs SSiC/S50 and SSiC/S100 were investigated. Experiments were carried out in air from 22 °C to 800 °C at sliding velocities between 0.1 m/s and 4 m/s. The effect of pressure was examined via variation of hertzian pressure from $p_0 = 1484 \text{ MPa}$ to $p_0 = 1244 \text{ MPa}$. Sliding distance was varied between 2 000 m and 97 567 m. At Temperatures of 800 °C with a sliding velocity of 3.9 m/s and a sliding distance of 97 567 m a friction coefficient of $f = 1.1$ and a total wear coefficient of $k = 3.57 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ were determined. Preoxidised samples were tested at 800 °C via variation of sliding velocity from 0.1 m/s to 4 m/s.

Different surface sensitive analysis methods were used for characterising the virgin test bodies as well as wear tracks and wear particles for determination of wear mechanisms. Theoretical estimates and observations were carried out by means of infrared camera for frictional heating. The low wear has to be lead back to the in situ formation of an oxide film in the interface. During the tribological experiment at the sliding pair SSiC/S50 at temperatures of 800 °C and sliding velocities between $2 \text{ m/s} \leq v \leq 4 \text{ m/s}$ an oxide film will be formed in the interface. After complete covering the interface the oxide film dominates the tribological behaviour. The oxide film can be subdivided into two zones. The zone 1 consists of an amorphous Si-B-Ti-C-O-matrix with embedded crystallites of $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, TiO_2 and SiO_2 . The zone 2 consists of only an amorphous layer which is located between the zone 1 and the nonoxidic ceramic bulk material. Reducing conditions dominates in the zone 2 mainly because of the existence of carbon which is responsible for the non-crystalline state in the zone 2 and for its adhesive behaviour.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Kurzfassung.....	II
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Abkürzungen und häufig verwendete Symbole	VI
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Stand der Forschung und Technik.....	4
2.1 Reibung	4
2.2 Verschleiß	5
2.3 Tribologisches Verhalten im Stoffsystem SiC-TiC-TiB ₂	7
2.3.1 Siliciumcarbid (SiC).....	7
2.3.2 Titancarbid (TiC)	9
2.3.3 Titandiborid (TiB ₂).....	10
2.3.4 SiC-TiC-Verbundwerkstoffe.....	11
2.3.5 SiC-TiB ₂ -Verbundwerkstoffe	12
2.3.6 TiC-TiB ₂ -Verbundwerkstoffe	13
2.3.7 SiC-TiC-TiB ₂ -Verbundwerkstoffe	13
2.4 Tribooxidation.....	14
2.4.1 Oxidische Festschmierstoffe und Verschleißschutzschichten	14
2.4.2 Thermodynamische und kinetische Hintergründe der Tribooxidation	19
2.4.3 Oxidationsverhalten von SiC, TiC und TiB ₂	21
2.4.4 Grenzflächendynamik eines festen Stoffes im Drei-Körper-System	25
3 Experimenteller Teil.....	27
3.1 Werkstoffcharakterisierung.....	27
3.1.1 Chemische Zusammensetzung und Gefüge	29
3.1.2 Oberflächenbeschaffenheit.....	33
3.1.3 Mechanische Eigenschaften	35
3.1.4 Thermische Eigenschaften	41
3.2 Charakterisierung des statischen Oxidationsverhaltens mittels ChemSage Ver. 4.22, TG-MS, in situ XRD, REM+EDX, TOF-SIMS und Tastschnittmessung.....	44
3.3 Tribologisches Verhalten unter Schwingungverschleißbedingungen	60
3.3.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	60
3.3.2 Probengeometrie und Berechnungsgrundlagen.....	63
3.3.3 Schwingungverschleißverhalten bei Raumtemperatur	64

3.3.4	Schwingungsverschleißverhalten bis 800 °C	76
3.4	Tribologisches Verhalten unter Gleitverschleißbedingungen	88
3.4.1	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	88
3.4.2	Probengeometrie und Berechnungsgrundlagen.....	90
3.4.3	Gleitverschleißverhalten bis 800 °C.....	93
3.5	Oberflächencharakterisierung	103
3.5.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	103
3.5.2	Elektronendispersive Röntgenspektroskopie im REM (EDX).....	116
3.5.3	Atomkraftmikroskopie (AFM).....	118
3.5.4	Weißlichtinterferenz und Röntgenphasenanalyse (XRD).....	119
3.5.5	Mikro-Laser-Raman-Spektroskopie (μ -RS)	120
3.5.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	123
3.5.7	Photoelektronenspektroskopie (XPS)	130
3.5.8	Röntgenabsorption Nahkanten-Spektroskopie (XANES).....	132
3.5.9	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	133
3.5.10	Mikrohärtemessung.....	134
3.6	Theoretische Abschätzungen und Beobachtungen bei der Gleitreibung	135
3.6.1	Berechnungen zur reibbedingten Temperaturerhöhung.....	135
3.6.2	Experimentelle Bestimmung der reibbedingten Temperaturerhöhung	136
4	Diskussion	138
5	Zusammenfassung.....	148
6	Literaturverzeichnis.....	151

Abkürzungen und häufig verwendete Symbole

A	gesamte Probenoberfläche [mm ²]
A ₀	Kontaktfläche [μm ²]
A _p	Arrhenius - Konstante für parabolische Oxidation
A _r	reale Kontaktfläche [mm ²]
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AFM	Atomkraftmikroskopie
allg.	allgemein
bzw.	beziehungsweise
B22 _{SPS}	Spark-Plasma gesintertes SiC-TiB ₂ (22:88 mol %)
B41 _{SPS}	Spark-Plasma gesintertes SiC-TiB ₂ (59:41 mol %)
B88 _{SPS}	Spark-Plasma gesintertes SiC-TiB ₂ (22:88 mol %)
B _{SPS} 100	Spark-Plasma gesintertes TiB ₂ (100 mol%)
c	spezifische Wärmekapazität [J/gK]
C _H	konische (Hertzsche) Risse
C _l	laterale Risse
C _m	mittel Risse
C _q	Palquist Risse
C _r	radiale Risse
D	thermische Diffusivität [cm ² /s]
E	Elastizitätsmodul [MPa]
E _a	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
E _{ges}	gesamter Elastizitätsmodul
EHD	Elastohydrodynamik
E _p	Aktivierungsenergie für parabolische Oxidation [kJ/mol]
EP-Film	extrem pressure film
etc.	et cetera
f	Reibungszahl
f _a	Adhäsionsanteil der Reibung
f _d	Deformationsanteil der Reibung
F _{max}	maximale Belastung [N]
F _N	Normalkraft [N]
F _R	Reibungskraft [N]
(g)	gas (Gasform)
Gl.	Gleichung
h	Stunde
HB	Brinell-Härte [MPa]
HM	Martens Härte [MPa]
HP	Heißgepresst
H _v	Vickers Härte [MPa]
i.A.v.	in Abhängigkeit von
K	Verschleißfaktor
K _{IC}	Bruchzähigkeit [MPa·m ^{1/2}]
k	Gesamtverschleißkoeffizient [mm ³ /Nm]
k _l	lineare Oxidationskonstante
k _o	Oxidationskonstante
k _p	parabolische Oxidationskonstante
(l)	liquid (Flüssigform)
m _o	Massenanteil des Sauerstoffes im Oxid

n.b.	nicht bekannt
P_m	Fließdruck des Grundmaterials im Falle der Grenzreibung eines Festschmierstoffes [N/mm ²]
p_{\max}	maximale Hertzsche Flächenpressung
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck [Pa]
PTFE	Polytetrafluorethylen
R	Radius der Eindringkugel [mm]
r	Radius des Kations bei einem Oxid
r_0	Kontaktradius [mm]
r.F.	relative Feuchte [%]
R_a	Mittenrauheit [μm]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_{pk}	reduzierte Spitzentiefe [μm]
RT	Raumtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
R_{vk}	reduzierte Riefentiefe [μm]
R_z	gemittelte Rautiefe [μm]
s	Gleitweg [m]
s.	siehe
(s)	solid (Feststoff)
S	Scherfestigkeit der Kontakte in der tribologischen Grenzfläche
S_f	Scherfestigkeit des Festschmierstoffes im Falle der Grenzreibung [N/mm ²]
S_m	Scherfestigkeit des Grundmaterials im Falle der Grenzreibung [N/mm ²]
sog.	sogenannte
SPS	Spark-Plasma-Sintering
SSiC	drucklos gesintertes Siliciumcarbid
st	Standardabweichung
S_{34SPS}	Spark-Plasma gesintertes SiC-TiC-TiB ₂ (34:33:33 mol %)
S_{52SPS}	Spark-Plasma gesintertes SiC-TiC-TiB ₂ (52:24:24 mol %)
S_{86SPS}	Spark-Plasma gesintertes SiC-TiC-TiB ₂ (86:7:7 mol %)
S_{SPS100}	Spark-Plasma gesintertes SiC (100 mol %)
S22	SiC-TiC-TiB ₂ (22:39:39 mol %)
S32	SiC-TiC-TiB ₂ (32:34:34 mol %)
S34	SiC-TiC-TiB ₂ (34:33:33 mol %)
S50	SiC-TiC-TiB ₂ (50:25:25 mol %)
S54	SiC-TiC-TiB ₂ (54:23:23 mol %)
S100	drucklos gesintertes Siliciumcarbid (SSiC)
T_{dis}	Dissoziationstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glasbildungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
t_G	Gesamtzeit für die Dauer des Tribokontaktes [min]
t_R	Zeit für die Dauer eines Rauheitskontaktes [min]
T_{ox}	Oxidationstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
t_{ox}	Oxidationsdauer [h]
T_B	Betriebstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_R	Reibungswärme [$^{\circ}\text{C}$]
T_S	Systemtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_{smp}	Schmelztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_{SPS100}	Spark-Plasma gesintertes TiC (100 mol%)
T_U	Umgebungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T44	SiC-TiC (56:44 mol %)
T50	SiC-TiC (50:50 mol %)

TB56	SiC-TiC-TiB ₂ (26:18:56 mol %)
TB60	SiC-TiC-TiB ₂ (20:20:60 mol %)
TC53	SiC-TiC-TiB ₂ (21:53:26 mol %)
TC61	SiC-TiC-TiB ₂ (17:61:22 mol %)
TG-MS	Thermogravimetrie mit Massenspektrometer
TOF-SIMS	Flugzeitmassenspektrometrie
u.a.	unter anderem
v	Gleitgeschwindigkeit [m/s]
vgl.	vergleiche
w	Verschleißrate [cm ³ /cm]
W _l	linearer Verschleiß [μm]
W _v	Verschleißvolumen [mm ³]
XANES	Röntgenabsorption Nahkanten-Spektroskopie
XPS	Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z	formale Ladung des Kations bei einem Oxid
z.B.	zum Beispiel
α _d	Durchdringung des Filmes im Falle der Grenzreibung eines Festschmierstoffes [mm]
β	Multiplikationsfaktor
Δm	Oxidwachstumsfläche [mm ²]
δ ₀	Kontaktdeformation [μm]
δ _{4B}	4-Punkt-Biegefestigkeit [MPa]
λ	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
μ-RS	Mikro-Laser-Raman-Spektroskopie
ν	Poisson-Zahl
ξ _c	kritische Oxidschichtdicke
ρ	Dichte [g/cm ³]
ρ _o	durchschnittliche Dichte des Oxids [g/cm ³]
σ ₀	Fließspannung im Bereich von Festkörperhaftverbindungen
σ _r	radiale Eigenzugsspannung
σ _s	Fließgrenze des durch Oberflächenrauheiten des Gegenkörpers gefurchten Grundkörpers
τ	Scherfestigkeit [N/mm ²]
τ ₀	Scherfestigkeit im Bereich von Festkörperhaftverbindungen [N/mm ²]
τ _s	Scherfestigkeit des durch Oberflächenrauheiten des Gegenkörpers gefurchten Grundkörpers [N/mm ²]
φ	Ionenpotential des Kations bei einem Oxid

1 Einleitung und Zielsetzung

Aus der Sicht der Thermodynamik sind alle makroskopischen technischen Prozesse und somit auch jedes Tribosystem irreversibel, da sie zu ihrer Durchführung Energie benötigen und dadurch die Entropie zunimmt [CZI92, ATK96]. Die Erhaltung der Energie und der tribologisch beanspruchten Werkstoffe kann durch Erhöhung der Effizienz beim Gebrauch erreicht werden. Ihre signifikanten Einflüsse auf die Funktionsweise und Lebensdauer in technischen Anwendungen und ihre enorme wirtschaftliche Bedeutung machen die Tribologie für die angewandte Forschung attraktiv. Durch größere Energiedichten und p.v-Werte (Flächenpressung x Gleitgeschwindigkeit) verschieben sich die Betriebsbedingungen immer mehr zu höheren Temperaturen. Um diesen Anforderungen und Bedürfnissen der Industrie zu entsprechen, werden zunehmend Hochleistungswerkstoffe gebraucht. Als eine technologiegesteuerte Wissenschaft ist es die Aufgabe der Tribologie, diesen Entwicklungen und Bedürfnissen nachzugehen [SPI01].

Neue Werkstoffe sind die Voraussetzung für die Verwirklichung neuer Ideen und sichern damit an vorderster Front die Innovationsfähigkeit der Gesellschaft, insbesondere in den Bereichen Energie-, Verkehrs-, Informations-, Raumfahrt-, Medizin- und Fertigungstechnik.

Bei der Auswahl eines Hochtemperaturwerkstoffes ist dessen Schmelzpunkt ein bedeutender Faktor. Innerhalb der Tribowerkstoffe versagen Metalle im allgemeinen bei hohen Temperaturen wegen der starken Abnahme der Härte, der dadurch bedingten Verringerung der Formbeständigkeit und wegen der hohen Zunahme der Verschleißrate, insbesondere bei Betriebstemperaturen (T_B) von $T_B \geq 0,4 \cdot T_{\text{sm}}$ [BUE01, SEM95]. Mögliche Werkstoffe für den Hochtemperatureinsatz sollten sich aus Phasen mit hohen Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen zusammensetzen. Nach Hillig [HIL86] gibt es insgesamt ca. 200 Phasen, die bei Temperaturen über 2 000 °C existieren. Dabei weisen Carbide in seiner Liste die höchsten Schmelzpunkte auf. Mit ihrer kovalenten oder ionischen Bindung zeigen Hochleistungskeramiken hohe Formbeständigkeit auch bei erhöhten Temperaturen, hohen E-Modul, hohe Härte und Festigkeit sowie niedrige elektrische und thermische Leitfähigkeit. Aufgrund der hohen Härte weisen sie bei Raumtemperatur nur sehr geringe Plastizität auf, wodurch die aufgebrachten Spannungen nur elastisch aufgenommen werden können [MAN99]. Übergangsmetallcarbide und -boride zeigen besondere Eigenschaften aufgrund ihres Bindungscharakters, bestehend aus einer Mischung von ionischer, kovalenter und metallischer Bindung innerhalb ihrer Kristallstruktur [NEC90, TEL94, KIE63]. Der metallische Charakter ist bei TiB_2 besonders stark ausgeprägt, seine elektrische Leitfähigkeit übertrifft sogar die des metallischen Titans [KIE59].

In Anlehnung an dieses Eigenschaftsprofil erfüllen Hochleistungskeramiken viele Auswahlkriterien und erlangen somit als monolithische Bauteile, als Verbundwerkstoffe oder Beschichtungen ein vielfältiges Anwendungspotential [LIA01]. Im Allgemeinen zeigen oxidische Hochleistungskeramiken günstige Herstellungsbedingungen und geringe Herstellungskosten, während die nichtoxidischen Hochleistungskeramiken bessere mechanische Eigenschaften und höhere thermische Stabilität aufweisen. Innerhalb dieser Werkstoffklasse gehören die Carbide und Boride zu den nichtoxidischen Hochleistungskeramiken. Die Kenntnis über den Aufbau, die Eigenschaften und das Verhalten ist daher von erheblicher praktischer Bedeutung. Bei keramischen Verbundwerkstoffen mit drei oder vier Phasen scheint sich eine ähnliche Entwicklung anzubahnen wie seinerzeit bei den mehrfachlegierten Stählen.

Siliciumcarbid (SiC) besitzt heute aufgrund seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften sowie seiner hohen Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit einen bedeutenden Marktanteil und ein breites Einsatzgebiet [BOE97], insbesondere in Maschinen- und Anlagenbau, Elektronikindustrie, Metallurgie etc. Das drucklos gesinterte Siliciumcarbid (SSiC) findet wegen seiner hohen Verschleißwiderstand und chemischen Resistenz Anwendung in Gleitlagern (Bild 1.1a), Düsenkörpern, Abstromhülsen usw. [KRI90]. Carbide und Boride von Übergangsmetallen wie

z.B. Titancarbid (TiC) und Titandiborid (TiB_2) zeigen mit zunehmender Temperatur ab $800\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ eine Abnahme der Härte durch ihre verbesserte plastische Verformung (thermisch initiierte Gleitsysteme) [KEL67, WIL88] und eine zunehmende Oxidationsrate, schon ab 600°C . Hauptsächlich diese Eigenschaften von Übergangsmetallcarbiden und -boriden limitieren ihre Einsatzmöglichkeiten besonders in oxidierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen. Allerdings kann die Oxidation auf einer nichtoxidischen Keramik auch ausgenutzt werden, so wie z.B. die SiO_2 -Schutzschicht auf SiC in der Elektronikindustrie [RAY01]. Der relativ niedrige Dampfdruck von TiC und TiB_2 und die sehr hohe Hochtemperaturstabilität im Vergleich zu SiC ermöglichen diesen eine Überlegenheit bei Anwendungen in reduzierender Atmosphäre, z.B. in der Raumfahrttechnik [TEL94]. Durch seine Warmhärte und relativ hoher Verschleißwiderstand wurde das große Potential von TiC als Hochgeschwindigkeitsschneidwerkzeug in der Stahlbearbeitung früh erkannt [MIL96] (Bild 1.1b). TiB_2 findet seine Anwendung z.B. als Kornfeinungsmittel in der Aluminiumindustrie oder als Schmelztiegel für Nicht-Eisenmetalle (Bild 1.1c).



a) SiC als Gleitringdichtung



b) TiC als Cermet



c) TiB_2 als Verdampferschiffchen

Bild 1.1: Anwendungsbeispiele von SiC als Gleitringdichtung (a), TiC als Cermet in der Metallverarbeitung (b) und TiB_2 als Verdampferschiffchen für Aluminium (c)

Das Ziel bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen sind grundsätzlich verbesserte Werkstoffeigenschaften sowie eine ökonomisch effizientere und ökologisch unbedenkliche Werkstoffherstellung. Die Einlagerung von Teilchen einer zweiten Phase in monolithische Keramiken ist eine potentielle Möglichkeit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Matrixmaterials, zur Beeinflussung des Bruchverhaltens und zu besserem Reibungs- und Verschleißverhalten. SiC -Keramiken, deren Gefüge durch Einlagerung von TiC und TiB_2 verstärkt wird, zeigen durch Rissablenkung, Mikrorissbildung und Umwandlungsverstärkung eine Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften, wobei sie ihre hervorragenden thermischen und chemischen Eigenschaften weiterhin beibehalten [DEM91, DOA88]. Die Einbringung der TiC -Phase in die SiC -Matrix zeigt ebenso eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu reinem SiC [WEI84, WAE98/I].

Der Einsatz von nichtoxidischen Keramiken ist aufgrund ihrer hohen Härte, relativ niedrigen Dichte sowie Adhäsions-, Hochtemperatur-, und Korrosionsresistenz zur Steigerung des thermischen Wirkungsgrades und auch zur Senkung der Reibverlustleistungen und des Verschleißes sowohl bei höheren Temperaturen als auch bei Raumtemperatur von Vorteil [WOY87]. Trotz ihrer hohen Härte zeigen nichtoxidische Keramiken in gleitender Bewegung mit zunehmender Versuchsdauer einen Verschleißanstieg aufgrund ihrer geringen Bruchzähigkeit, die zu Mikrobrechen in der Kontaktfläche führt [HSU96, HOK91]. Mit zunehmender Temperatur, bedingt durch die Reibungswärme und Umgebungstemperatur, entstehen in der tribologischen Kontaktfläche Oxidprodukte aus dem nicht-oxidischen Material, die zur Erhöhung der Verschleißpartikelmenge führen können.

Aus tribologischer Sicht haben die äußersten Randschichten wie Absorptionsschichten aus Gasen und Wasserdampf aus der Umgebung, sowie die Oxidschichten für keramische Werkstoffe eine große Bedeutung [KLA87/I, KLA87/II]. Die meisten nichtoxidischen Keramiken bilden unter Gleitbewegung einen Transferfilm, der im Laufe der Versuchsdauer das tribologische

Verhalten stark beeinflusst. Für diese Transferfilme ist eine starke Adhäsion zwischen Film und Substrat für längere Betriebszeiten von großer Bedeutung. Die Entwicklung weicher und anhaftender Schichten bei hohen Temperaturen in der tribologischen Kontaktfläche ist eine potentielle Lösung in der Hochtemperaturanwendung zur Erniedrigung von Reibung und/oder Verschleiß. Höhere Betriebstemperaturen und Flächenpressungen, umweltfreundliche Schmierung machen Festschmierstoffe sowie Verschleißschutzschichten zur Minderung von Reibung und Verschleiß interessant. Aufgrund ihrer Hochtemperaturstabilität in der Luft kommen oxidische Stoffe für diese Anwendungen als erste in Frage [WAE89]. Das Verständnis der Reibungs- und Verschleißmechanismen ist für den effektiven Einsatz eines Tribowerkstoffes von entscheidender Bedeutung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung des tribologischen Verhaltens im quasiternären Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ unter Festkörpergleitreibung bei Temperaturen bis 800°C. Als stationärer Probekörper wurde SSiC verwendet, wobei aus gerätetechnischen Gründen teilweise auch Al₂O₃ eingesetzt wurde. Es wurde unter Variation der Versuchsparameter ein sog. „wear mapping“ durchgeführt. Die Experimente erfolgten zum größten Teil unter Schwingungsverschleißbedingungen. Zwei ausgesuchte Zusammensetzungen wurden unter Gleitverschleißbedingungen untersucht. Oberflächensensitive Analysemethoden wurden zur Charakterisierung der in situ gebildeten Oxidschicht nach Gleitverschleißversuchen eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Fragestellungen behandelt:

- Lassen sich Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften des Ausgangsmaterials und seinem tribologischen Verhalten erkennen? Hierzu sind vor der tribologischen Beanspruchung die Zusammensetzung, das Gefüge, der Oberflächenzustand, die mechanischen sowie die thermischen Eigenschaften und das statische Oxidationsverhalten zu bestimmen.
- Welchen Einfluss hat die Variation der Ausgangszusammensetzung im binären sowie im ternären Bereich des Systems SiC-TiC-TiB₂ und des Gefüges auf die tribologischen Eigenschaften?
- Welche Verschleißmechanismen wirken bei Temperaturen bis 800 °C? Dabei sind insbesondere die Charakterisierung der Verschleißerscheinungsformen bzw. –mechanismen sowie die Bestimmung der Zusammensetzung und der Bildungs- und Wirkungsweise der in situ gebildeten oxidischen Reaktionsschicht mit Hilfe verschiedener oberflächenanalytischer Verfahren von Interesse.
- Wie wirkt sich eine Voroxidation und folglich eine vor dem Versuch vorgegebene Oxidschicht auf die tribologischen Eigenschaften aus?
- Welchen Einfluss hat die Variation der Testparameter auf die in situ stattfindende Bildung der Verschleißschutzschicht und dabei insbesondere:
 - Einfluss der Temperatur
 - Einfluss der Gleitgeschwindigkeit
 - Einfluss der Flächenpressung
 - Einfluss des Gleitweges.

Auf der Basis der gewonnenen Ergebnisse sollte ein Verschleißmodell entwickelt werden.

2 Stand der Forschung und Technik

Innerhalb einer tribologischen Beanspruchung resultieren Reibung und Verschleiß als dissipative, dynamische und systemabhängige Kenngrößen des Tribosystems [CZI92]. Im folgenden werden ihre Entstehungsmechanismen und Wirkungsweisen in Bezug auf die Aufgabenstellung beschrieben.

2.1 Reibung

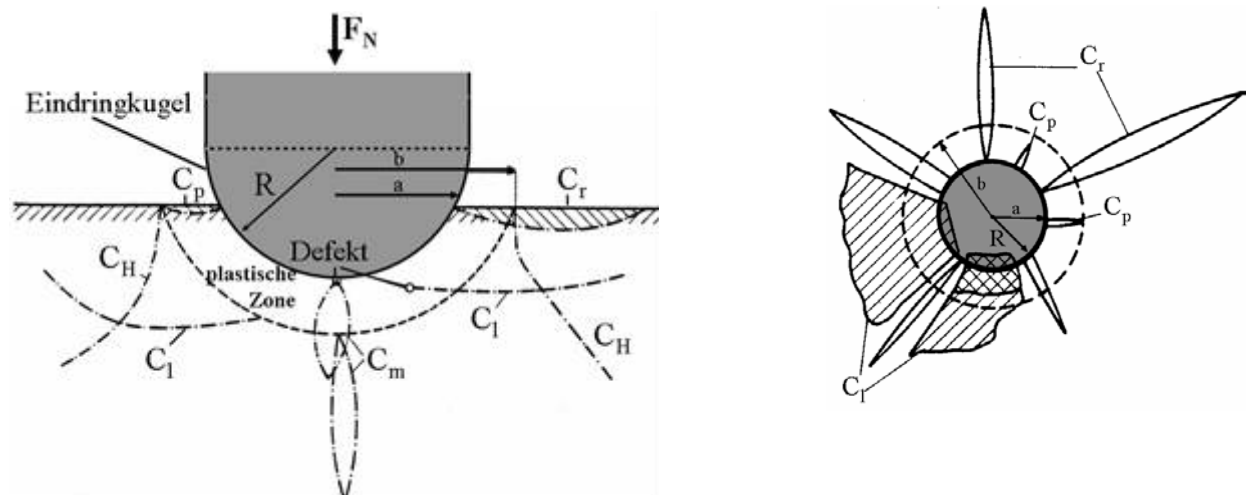
Nach Fleischer ist die Reibung der Verlust an mechanischer Energie bei Beginn, Ablauf oder Ende einer Relativbewegung, resultierend aus der Wechselwirkung verschiedener Prozesse in der realen Kontaktfläche als ein charakteristisches Merkmal tribologischer Systeme [FLE72].

Die Reibung ist außer in Friktionssystemen wie z.B. Bremsen oder Kupplungen immer unerwünscht, wobei der Verschleiß grundsätzlich als wertmindernd gilt. Die Reibungszahl (f) als Kenngröße wurde von Amontons durch das Verhältnis der Reibungskraft (F_R) zur Gewichtskraft (F_G) oder Normalkraft (F_N) in der Kontaktfläche definiert [DOW79] (Gl. 2.1.1).

$$f = \frac{F_R}{F_N}$$

Gl. 2.1.1

Bei statischer Punktbelastung einer idealen Werkstoffoberfläche mit einer Eindringkugel entstehen unter Berücksichtigung der zwei Belastungszustände, elastisch-plastische Verformung und linear-elastische Bruchmechanik (Bild 2.1.1) nach plastischer Verformung zentrale (longitudinale), laterale und konische (Hertzsche) Risse.



- a) C_H = konische (Hertzsche) Risse; C_r = radiale Risse; C_l = laterale Risse
 C_p = Palmquist Risse; C_m = mittlere Risse; R = Radius der Eindringkugel

Bild 2.1.1: Schematische Darstellung der Risstypen nach stationärer Beanspruchung mit Seitenansicht (a) und Draufsicht (b) (illustriert nach [WOY87])

Untersuchungen und quantitative Angaben zur Korrelation der Werkstoffkennwerte (Härte, K_{IC}) mit dem Systemparameter (Last, Probenform) bei der Bildung bestimmter Risstypen würden

den Rahmen dieser Arbeit überschreiten. Abschätzungen und quantitative Angaben hierzu können jedoch aus [WOY87] entnommen werden.

In der Gleichung Gl. 2.1.2 sind die Einflussfaktoren auf die Reibungszahl bei der Gleitreibung in vereinfachter Form dargestellt [HOR83].

$$f = \beta \cdot \frac{\tau_0}{\sigma_0} + \beta \cdot C \cdot \frac{\tau_s}{\sigma_s} + (1 - \beta) \cdot \frac{\tau_1}{\sigma_1} \quad \text{Gl. 2.1.2}$$

Unter Festkörpergleitreibungsbedingungen wird $\beta = 1$. In diesem Fall setzt sich die Reibungszahl aus dem ersten und zweiten Term zusammen. Nach Bowden ist der erste Term der Adhäsionsanteil (f_a) der Reibung mit der Scherfestigkeit (τ_0) bzw. Fließspannung (σ_0) im Bereich von Festkörperhaftverbindungen. Adhäsion ist eine Funktion der Oberflächenenergie der beteiligten Stoffe. Der zweite Term ist der Deformationsanteil (f_d) mit der Scherfestigkeit (τ_s) und Fließgrenze (σ_s) des durch Oberflächenrauheiten des Gegenkörpers gefurchten Grundkörpers. C ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit und die Art der Furchung durch Oberflächenrauheiten. Dies wird durch die Gleichung Gl. 2.1.3 für Festkörpergleitreibung formal beschrieben [BOW54].

$$f = f_a + f_d \quad \text{Gl. 2.1.3}$$

Im Falle $\beta = 0$ herrschen ideale Bedingungen für die Flüssigkeitsreibung. Hierbei wird die Reibungszahl von der Scherfestigkeit (τ_1) und dem Druck (σ_1) innerhalb des Flüssigkeitsfilmes bestimmt, der wiederum vom Medium, vom Druck und von der Temperatur abhängig ist. Den Übergangsbereich zwischen der Festkörper- und Flüssigkeitsreibung bildet die Mischreibung.

Bei einem tribologischen Versuch unter Festkörpergleitreibung wird vor dem Versuchsbeginn die statische Reibung und während des Versuches die dynamische Reibung beobachtet, wobei der größte Anteil der Last über den Kontakt der Rauheiten übertragen wird. Im Bereich der Mischreibung nimmt der Anteil der Hydrodynamik immer stärker zu, bis der Bereich der Flüssigkeitsreibung erreicht ist, wo die Oberflächen komplett getrennt sind und die Last ausschließlich vom Schmierfilm getragen wird.

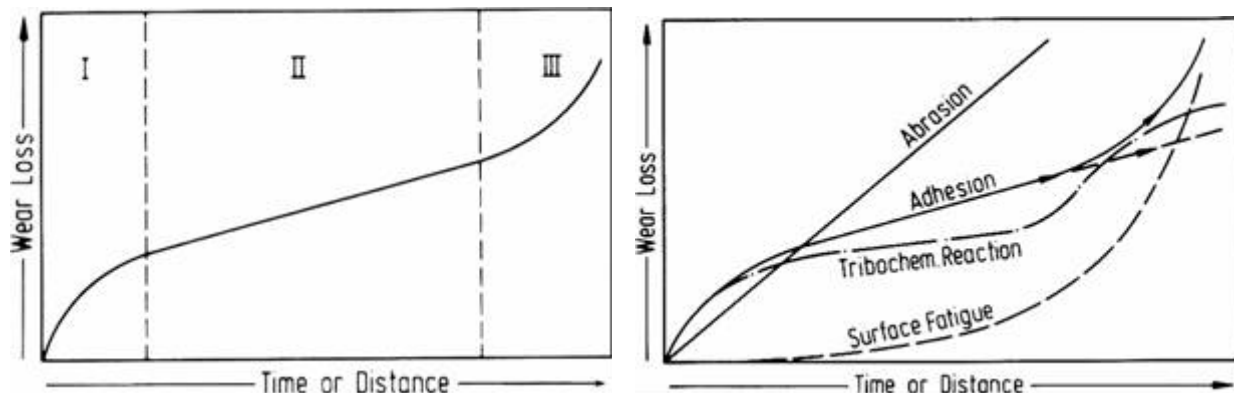
Die Beobachtung der inneren Reibung ist im Falle eines in situ gebildeten Zwischenstoffes, der den Grund- und Gegenkörper vollständig voneinander trennt, möglich. Reibung und Verschleiß hängen nicht direkt voneinander ab, folglich bedeutet hohe Reibung nicht unbedingt eine hohe Verschleißrate.

2.2 Verschleiß

Verschleiß ist eine systemabhängige Verlustgröße, die aus energetischen und stofflichen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elementen des Tribosystems resultiert. Für die Ermittlung der Maßzahlen zur Kennzeichnung des Verschleißes wird der Verschleißkoeffizient (k) verwendet. Er ist definiert als das Verschleißvolumen (W_v) dividiert durch die Normalkraft (F_N) und den Gleitweg (s) (Gl. 2.2.1).

$$k = \frac{W_v}{F_N \cdot s} \quad \text{Gl. 2.2.1}$$

Der Verschleiß durchläuft in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer (bzw. Betriebszeit) oder dem Gleitweg in vielen Fällen drei Phasen (Bild 2.2.1a). Die Einlaufphase (I) zeigt eine progressive Zunahme des Verschleißes mit überwiegenden Anteilen an Abrasion und Adhäsion als Verschleißmechanismen, gefolgt vom Beharrungszustand (II), bei dem die Verschleißintensität relativ konstant bleibt, bis hin zu einem Systemausfall, der durch einen progressiven Verschleißanstieg (III) eintritt. Die Klassifizierung der verschleißresistenten Werkstoffe oder Werkstoffpaarungen hängt ausschlaggebend von dem Wirken der einzelnen Verschleißmechanismen ab. Der Verschleiß wird hauptsächlich in vier Mechanismen unterteilt. Die Verschleißmechanismen verändern sich mit zunehmender Prozessdauer oder dem Gleitweg auf unterschiedliche Weise (Bild 2.2.1b). Auffallend ist hier die lineare Zunahme der Abrasion im Vergleich zu den anderen drei Verschleißmechanismen, die den dreistufigen Verlauf des Verschleißes zeigen.



a) Verschleißverlauf

b) Verschleißmechanismen

Bild 2.2.1: Allgemeiner Verlauf (a) und Mechanismen (b) des Verschleißes i.A.v. der Beanspruchungsdauer oder dem Gleitweg [ZUM87]

Abrasion und Oberflächenzerrüttung sind Mechanismen, die im wesentlichen durch die Kontaktmechanik, d.h. Kräfte, Spannungen und Deformationen ausgelöst werden [CZI92]. Adhäsion basiert auf der stofflichen Wechselwirkung in atomarer/molekularer Ebene. Dies wird durch eine hohe lokale Pressung begünstigt, wobei Grenzflächenbindungen entstehen können, die sich durch ihre Eigenschaften von dem Ausgangsmaterial unterscheiden [DEG82]. Die tribochemische Reaktion wird durch Einwirkung mechanischer Energie auf die Grenzflächen hervorgerufen. Hierbei wird durch die mechanische Behandlung und somit auch durch die reibbedingte Temperaturerhöhung die Reaktivität in der Kontaktfläche gesteigert [CZI92].

2.3 Tribologisches Verhalten im Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂

2.3.1 Siliciumcarbid (SiC)

Die kubische Tieftemperaturmodifikation β -SiC wandelt sich während des Sinterns oberhalb von 2 000 °C in die Hochtemperaturmodifikation α -SiC um, die aufgrund der langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit auch bei Raumtemperatur stabil ist. α -SiC zeigt Polytypieeigenschaften mit hexagonalen und rhomboederischen Gitterstrukturen. In dieser Arbeit wurde das drucklosgesinterte Siliciumcarbid (SSiC) bzw. das α -SiC eingesetzt.

Das SSiC zeigt mit zunehmender Temperatur eine exponentielle Abnahme der Härte, die bei 23 °C von 36 GPa bis auf um 12 GPa bei 800 °C abfällt ($F_N = 9,8$ N in Vakuum (10^{-3} Pa)). Bild 2.3.1 zeigt den Härteverlauf mit zunehmender Temperatur [DON95]. Das tribologische Verhalten der Paarung SSiC/SSiC wurde unter Variation der Versuchsparameter innerhalb eines Tribosystems von mehreren Autoren eingehend untersucht. Unter vergleichbaren Versuchsbedingungen durchgeführte Untersuchungen zeigen oftmals erheblich voneinander abweichende Ergebnisse. Dies kann auf die Versuchsparameter des Tribosystems sowie die Abweichungen in der Probenzusammensetzung zurückgeführt werden.

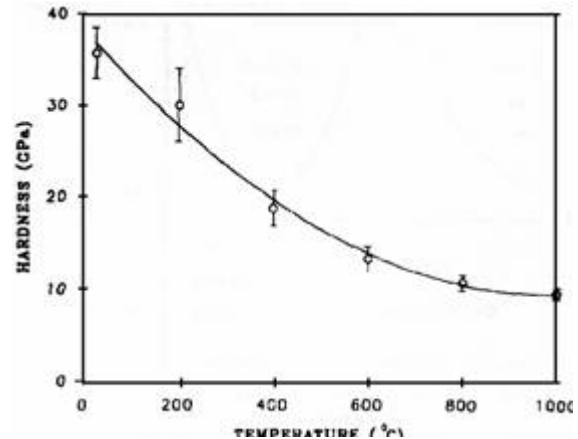


Bild 2.3.1: Einfluss der Temperatur auf die Härte von SSiC [DON95]

Der Einfluss der Normalkraft (bei $v = 1,4 \cdot 10^{-3}$ m/s, $s = 10$ m; Stift-Scheibe - Versuchsanordnung) auf die Reibungszahl kann hauptsächlich in zwei Gruppen aufgeteilt werden [DON95]. Bei niedrigeren Normalkräften ($F_N = 3,2 - 4,9$ N) bzw. Flächenpressungen nimmt die Reibungszahl mit zunehmender Umgebungstemperatur bis $f \approx 0,75$ zu. Ab $T_U \approx 200 - 300$ °C wurde ein scharfer Abfall der Reibungszahl bis auf $f = 0,3$ beobachtet. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur steigt die Reibungszahl langsam, wie z.B. bei $T_U = 800$ °C auf $f = 0,45$. Bei höheren Normalkräften ($F_N = 19,6 - 98$ N) liegt die Reibungszahl bei Raumtemperatur zwischen $f = 0,2$ und $0,26$. Mit Erhöhung der Temperatur steigt die Reibungszahl. Die Reibungszahl erreicht ihr Maximum mit $f \approx 0,8$ bei $T_U = 700$ °C und nimmt bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder ab. Der Verschleiß zeigt bei niedrigeren Normalkräften keine großen Veränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei höheren Normalkräften nimmt der Verschleiß mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu. Grundsätzlich verursacht die Erhöhung der Normalkraft Mikrobrechen in der Grenzfläche, wodurch der Verschleiß ansteigt [HSU94, TAK94/II, YAM89].

Der Einfluss der Gleitgeschwindigkeit zeigt unter Wasser eine Abnahme der Verschleißrate mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit [SAS89, SAS92]. Die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit führt bei $T_U \approx 20$ °C zur Zunahme der Reibungszahl [SAK90] bis auf $f = 0,8$ bei $v = 2$ m/s [AND94]. Nach Sakamoto et al. [SAK90] tritt bei hohen Gleitgeschwindigkeiten wie z.B. $v = 7$ m/s in Luft eine Abnahme der Reibungszahl auf, die durch den instabilen Gleitkontakt infolge starker Vibration resultiert. Hsu et al. [HSU94, HSU96] wiesen darauf hin, dass in trockener Luft bei niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten und/oder Normalkräften milder Verschleiß eintritt. Die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit und/oder Normalkraft führt zur Zunahme des Verschleißes. Der hohe Verschleiß bei zunehmender Gleitgeschwindigkeit wurde von Hsu durch die reibbedingte Temperaturerhöhung erklärt. Anderson et al. [AND94] erzielten bei einer

Gleitgeschwindigkeit von $v = 4 \text{ m/s}$ einen Gesamtverschleißkoeffizienten von $k = (1-7) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ($r.F. = 40-50 \%$; $F_N = 50 \text{ N}$; $s = 250 \text{ m}$).

Untersuchungen von Boch et al. [BOC89] über den *Einfluss der Umgebungstemperatur* auf das Reibungs- und Verschleißverhalten innerhalb eines tribologischen Zwei-Körper-Systems (Grundkörper/Gegenkörper) zeigen, dass basierend auf den Arbeiten von Godet [GOD90] die Bildung und die rheologischen Eigenschaften des in situ gebildeten Zwischenstoffes bzw. des sog. „third body“ und damit der Übergang in ein Drei-Körper-System (Grundkörper/Zwischenstoff/Gegenkörper) eine dominierende Rolle spielen. Die Erhöhung der Umgebungstemperatur unter Konstanthaltung anderer Testparameter ($F_N = 4 \text{ N}$; $v = 0,1 \text{ m/s}$; $s = 100 \text{ m}$) zeigte hier bis $T_U = 350 \text{ °C}$ eine hohe Reibungszahl $f \approx 0,85$, die bei weiterer Temperaturerhöhung zu einer Abnahme bis auf $f = 0,3$ und ab hier dann wieder bis $T_U = 1\,000 \text{ °C}$ zu einer Zunahme bis zu $f \approx 0,85$ führt. Im Allgemeinen steigt die Verschleißrate mit zunehmender Umgebungstemperatur, wobei bei geringen Flächenpressungen ($0,2 \text{ MPa}$) und bei hohen Temperaturen (1000 °C in Vakuum und $1\,200 \text{ °C}$ in Luft) eine Abnahme beobachtet wird [XIA97].

Untersuchungen über den *Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes* zeigen mit zunehmender Sauerstoffmenge eine Abnahme der Reibungszahl [MAR90, SAS89, YAM89, SIN96/I-II, MIY78, ZIM93]. Dies wird auf die in situ entstandene Oxidschicht in der Grenzfläche zurückgeführt, wodurch die Adhäsion verringert wird (vgl. Kap. 2.4.). Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-8} Pa liegt die Reibungszahl bei ca. $f \approx 0,8$ ($F_N = 2 \text{ N}$; $v = 0,2 \text{ m/s}$) [MAR90]. Der Grund für diese relativ hohe Reibungszahl liegt in der Kornzermürbung sowie Amorphisierung von SiC an den Korngrenzen. Es wird von Martin et al. angenommen, dass die Reibungsenergie hauptsächlich durch die hohe Scherfestigkeit des amorphen SiC dissipiert wird [MAR90]. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes auf 50 Pa führt zur Abnahme der Reibungszahl bis auf $f < 0,1$. Die niedrige Reibungszahl bei diesem Sauerstoffpartialdruck wird hauptsächlich auf die Bildung von Siliciumoxid und die Graphitisierung in der tribologischen Grenzfläche zurückgeführt [MAR90]. Ein ähnlicher Trend der Abnahme der Reibungszahl mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck wurde auch von Sasaki [SAS89] beobachtet. Allerdings wurde hier bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 10^{-6}$ bis 10^5 Pa die niedrigste Reibungszahl mit $f \approx 0,4$ im Bereich $p_{O_2} = 10^1 - 10^3 \text{ Pa}$ beobachtet ($F_N = 3 \text{ N}$; $v = 0,1 \text{ m/s}$). Mit einer Reibungszahl von $f \approx 0,4$ wurden bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 1,3 \text{ Pa}$ ($F_N = 0,1 \text{ N}$, $v = 0,18 \text{ m/s}$) von Miyoshi et al. [MIY78] ähnliche Ergebnisse erzielt.

Die Reibungszahl ist bei einer *relativen Feuchte* von $r.F. \geq 60 \%$ unabhängig von der Normalkraft und liegt bei $f \approx 0,22$ [DON95]. Mit abnehmender relativer Feuchte bei Raumtemperatur steigt die Reibungszahl bis auf $f \approx 0,6$ [TAK94/I]. Die hohe Reibungszahl bei geringer relativer Feuchte wird auf die Abnahme der OH^- -Ionen, die die Oxidation in der Grenzfläche erhöhen, zurückgeführt. Bei Versuchen unter Wasser wurde innerhalb der Einlaufphase eine Reibungszahl von $f = 0,45$ beobachtet, die nach $68\,000$ Zyklen bis auf $f = 0,01$ abfällt [CHE01]. Bei einer Diamant/SiC-Tribopaarung steigt der Verschleiß im Wasser im Vergleich zu Experimenten in der Luft, während die Reibungszahl geringfügig abnimmt ($F_N = 9,81 \text{ N}$, $v = 0,022 \text{ m/s}$) [LAN92].

Das *Gefüge* kann das Verschleißverhalten durch die Veränderung der Spannungsverteilung, hervorgerufen durch die Bruchstücke in der Grenzfläche, entscheidend beeinflussen. Unterschiedliche Korngrößen im Gefüge können dabei durch Abbremsung der Rissausbreitung bzw. Weiterleitung entlang der länglichen Körner für das tribologische Verhalten von Vorteil sein [HSU94]. Die Verstärkung bzw. Veränderung der Gefügestruktur zur Verhinderung oder Reduzierung von Trockenlaufbedingungen unter Beibehaltung der positiven physikalischen und chemischen Eigenschaften von SSiC wurde von Knoch et al. und Greim et al. [KNO95, GRE95] durch gezieltes Einfügen von Poren in das Gefüge, die als Schmierfalle bzw. Schmierstoffservois dienen, oder durch die Einbringung von Graphitpartikeln, die als Festschmierstoff agieren, erreicht.

Einphasige SiC-Keramik zeigt bei Raumtemperatur mit zunehmender Umgebungsluftfeuchte eine Abnahme der Reibungszahl sowie des Verschleißes, während bei höheren Temperaturen sowohl die Reibung als auch der Verschleiß ansteigt.

2.3.2 Titancarbid (TiC)

Das Titancarbid (TiC) besitzt ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter nach dem NaCl-Typ (Bild 2.3.2) [KLE90]. Unter den kommerziell eingesetzten Übergangsmetallcarbiden hat das TiC die höchste Härte und bildet Mischkristalle mit allen Übergangsmetallcarbiden der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems. Das TiC zeigt auch eine exponentielle Abnahme seiner Härte mit zunehmender Temperatur, die bei 800 °C den niedrigsten Wert im Vergleich zu SiC und TiB₂ erreicht (Bild 2.3.3) [KOE67].

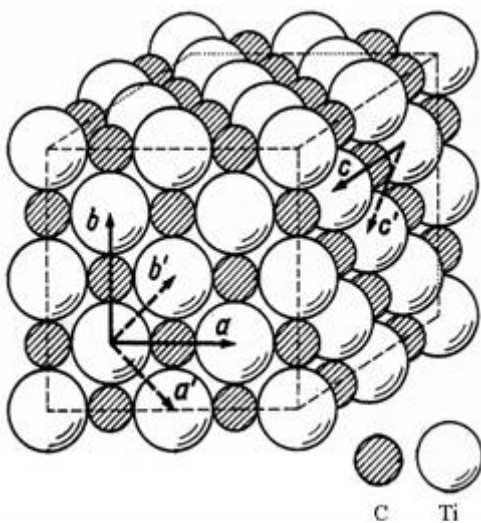


Bild 2.3.2: Kristallstruktur von TiC [KLE90]

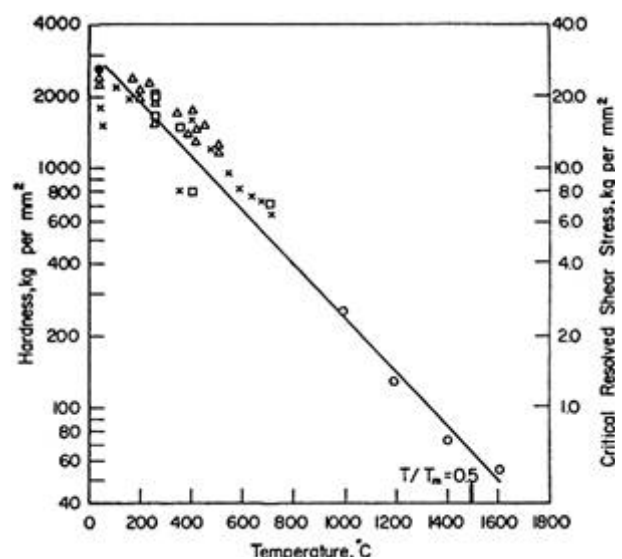


Bild 2.3.3: Einfluss der Temperatur auf die Härte von TiC [zusammengetragen von KOE67]

Der Einfluss der Umgebungsatmosphäre bei der TiC/TiC (CVD auf Stahl)-Paarung auf Reibung und Verschleiß bei Raumtemperatur wurde eingehend untersucht [HAB90, BAR75]. Dabei wurde festgestellt, dass die Bildung einer Titanoxidschicht bzw. die Tribooxidation die dominierende Rolle bei den tribologischen Eigenschaften spielen [HAB90, BAR75]. An Luft bilden sich in der tribologischen Grenzfläche schmierend wirkende Titanoxide, die eine niedrige Scherfestigkeit besitzen [GAR89]. Dies wiederum verursacht eine niedrige Reibungszahl ($f = 0,2$ [HAB90]; $f=0,3$ [BAR75]), aber auch den leichten Abrieb dieser Schichten und den relativ hohen Verschleiß. Im Vakuum hingegen wird das abgeriebene Titanoxid nicht nachgebildet, somit entsteht im Reibkontakt keine reibungsmindernde Schicht ($f = 0,5$ [HAB90]; $f = 0,9$ [BAR75]). Dagegen bleibt aber die Abriebfestigkeit von TiC erhalten und der Verschleißbetrag ist niedrig.

Untersuchungen zum *Einfluss der relativen Feuchte* an der Al₂O₃/PVD-TiC-Paarung wurden von Österle et al. [OES02] durchgeführt. Die Erhöhung der relativen Feuchte von r.F. = 0,5 % bis auf r.F. = 100 % führt zur kontinuierlichen Abnahme der Reibungszahl bis unterhalb von $f < 0,2$. Der minimale Verschleiß wurde hingegen bei mittlerer relativer Feuchte erzielt.

Der Einfluss der Umgebungstemperatur im Vakuum wurde von Barnes et al. [BAR75] untersucht. Die Erhöhung der Temperatur führt zur Abnahme der Reibungszahl, die jedoch von Barnes durch die Oxidation von TiC mit dem Restsauerstoff in der Vakuumkammer erklärt wurde.

Die einphasige TiC-Keramik zeigt bei Raumtemperatur durch die Bildung der schmierend wirkenden oxidischen Grenzschicht eine Abnahme der Reibung, während der Verschleiß ansteigt. Mit zunehmender Luftfeuchte wird dieser Prozess beschleunigt. Die hohe Oxidationsgeschwindigkeit von TiC begrenzt den Einsatz bei hohen Temperaturen als monolithischer Tribowerkstoff.

2.3.3 Titandiborid (TiB_2)

Das Titandiborid besitzt einen AlB_2 -Kristallgittertyp mit hexagonal dichtester Packung (Bild 2.3.4) [RIE00]. Das TiB_2 weist innerhalb des Dreistoffsystems SiC-TiC-TiB_2 den niedrigsten ionischen Charakter in seiner Bindung auf. Der Hauptbestandteil ist kovalent mit einem signifikanten Anteil an metallischer Bindung, der sich in einer hohen elektrischen Leitfähigkeit ausdrückt. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer exponentiellen Abnahme der Härte. Dies wurde von Tennery et al. [TEN81] unter Variation der Dichte und der Korngröße untersucht ($F_N = 5,65 \text{ N}$) (Bild 2.3.5).

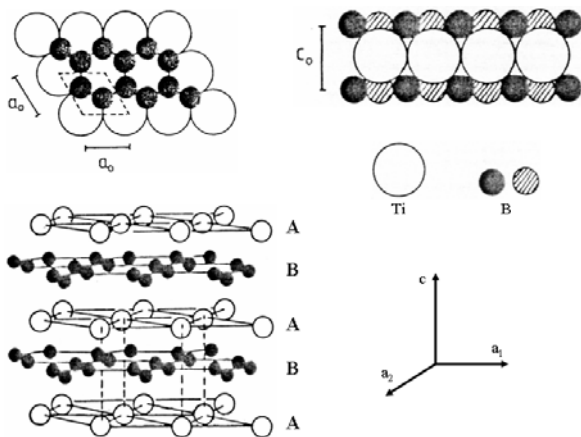


Bild 2.3.4: Kristallstruktur von TiB_2 [RIE00]

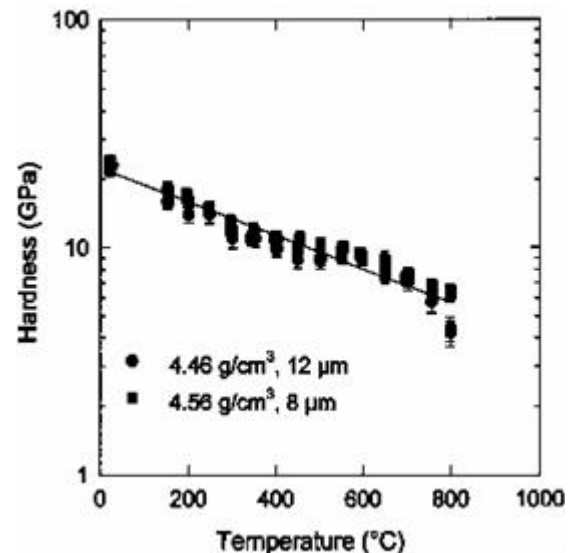


Bild 2.3.5: Härte als Funktion der Temperatur beim TiB_2 [TEN81]

Berger et al. [BER02] haben den *Einfluss der Normalkraft* bei der Paarung Ti6Al4V/TiB_2 im Bereich von $50 \text{ N} \leq F_N \leq 700 \text{ N}$ untersucht. Die erzielten Ergebnisse zeigen keine signifikante Veränderung der Reibungszahl mit $f \approx 0,35$. Bei Untersuchungen im Bereich von $0,25 \text{ N} \leq F_N \leq 30 \text{ N}$ wurden auch keine Veränderungen an der Reibungszahl festgestellt [MOR60].

Der *Einfluss der Umgebungstemperatur* bis $T_U = 1\,000 \text{ °C}$ unter Variation der Flächenpressung wurde von Senda et al. sowie Munro [SEN93, MUN00] untersucht. Die Erhöhung der Temperatur führt zur Abnahme der Reibungszahl von $f = 0,8$ bei Raumtemperatur auf $f = 0,2$ bei $T_U = 800 \text{ °C}$ unter einer Flächenpressung von $p_0 = 0,8 \text{ MPa}$.

Die Herabsetzung der *Flächenpressung* auf $p_0 = 0,2 \text{ MPa}$ führt mit $f \approx 1,6$ zu einem Maximum der Reibungszahl bei $T_U = 400 \text{ °C}$. Die Weitererhöhung der Temperatur führt auch hier zu einer Abnahme ($f \approx 0,3$ bei $T_U = 800 \text{ °C}$). Eine Abnahme der Reibungszahl bis auf $f = 0,2$ bei $T_U = 800 \text{ °C}$ und eine Zunahme auf $f \approx 1,1$ bei weiterer Temperaturerhöhung bis $T_U = 1\,750 \text{ °C}$ wurde von Mordike beobachtet [MOR60]. Untersuchungen von Erdemir et al. [ERD97] an VB_2 haben gezeigt, dass die Voroxidation einer Boridkeramik wie z.B. auch TiB_2 während der Ab-

kühlung zur Bildung einer reibungsmindernden Borsäure (H_3BO_3)-Schicht führen würde [ERD90].

Der Einfluss der Atmosphäre auf die tribologischen Eigenschaften einer $\text{TiB}_2/\text{TiB}_2$ - Paarung, die thermochemisch auf einer Titanlegierung entstanden ist, zeigt, dass die Reibungszahl in Luft bei einer relativen Feuchte von r.F. = 50 % mit zunehmendem Gleitweg kontinuierlich zunimmt und bei $s = 500 \text{ m}$ einen Wert von $f \approx 0,65$ [HAB90] erreicht.

Im Vakuum erreicht die Reibungszahl nach einer Einlaufphase einen konstanten Wert von $f \approx 0,75$. Sowohl in der Luft als auch im Vakuum zeigt der Verschleiß eine kontinuierliche Zunahme mit dem Gleitweg, wobei der Verschleiß im Vakuum höher liegt als in der Luft. Dies wird von Habig [HAB90] auf die sich unterschiedlich auswirkenden Verschleißmechanismen zurückgeführt. Untersuchungen an Ni^+ -ionenimplantiertem TiB_2 , das zu einer Erhöhung der Härte bis zu 70 % führt, zeigen an der Tribopaarung Diamant/ TiB_2 (ionenimplantiert) unter Stickstoffatmosphäre eine Reibungszahl von $f = 0,03$, wobei dieser Wert ohne die Ni^+ -Ionenimplantation bei $f = 0,02$ liegt ($v = 2,5 \text{ mm/s}$; $F_N = 10 \text{ N}$; $s = 216 \text{ m}$) [YUS88].

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die einphasige TiB_2 -Keramik sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen eine vergleichsweise hohe Reibung zeigt. Der Verschleiß steigt insbesondere bei hohen Temperaturen infolge der schnellen Oxidationsgeschwindigkeit.

2.3.4 SiC-TiC-Verbundwerkstoffe

Die Einlagerung von TiC-Teilchen in das SiC-Gefüge führt zu einer Verbesserung der Biegebruchfestigkeit und der Bruchzähigkeit [WAE98/I, RAB93, DOA88, WEI84]. Durch Untersuchungen von Woydt et al. sowie Al-Robayie [WOY91, ALR92] wurde auch eine Verbesserung der tribologischen Eigenschaften dieser Verbundwerkstoffe im Vergleich zur monolithischen SiC-Keramik nachgewiesen.

Der Einfluss der relativen Feuchte (r.F.) und des TiC-Anteils im Gefüge auf die tribologischen Eigenschaften wurde mit der SiC/SiC-TiC-Paarung von Wäsche et al. [WAE98/III] untersucht. Die Reibungszahl liegt hier bei $f \approx 0,3$ und zeigt keine großen Veränderungen unter Variation der relativen Feuchte und des TiC-Anteils. Der Verschleiß zeigt bei niedriger relativer Feuchte mit zunehmendem TiC-Anteil bis 88 Gew. % im Gefüge eine lineare Abnahme mit einem Faktor von 5 bis auf $k = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Durch die Variation des TiC-Anteils im Gefüge zeigt der Verschleiß bei höherer relativer Feuchte keine Veränderung. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass der TiC-Anteil im Gefüge den Verschleiß erst bei niedriger relativer Feuchte entscheidend beeinflusst, wohingegen bei höheren relativen Feuchten keine signifikante Verbesserung im Vergleich zu SiC gesehen wird. Hier wurde als Hauptverschleißmechanismus die Tribooxidation festgestellt.

Mit *Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit bei RT* bis $v = 3 \text{ m/s}$ liegt die Reibungszahl zwischen $f = 0,2$ und $0,3$ und beträgt etwa die Hälfte der Reibungszahl von SiC [WOY91, SKO92]. Im Vergleich zu SiC und SiC- TiB_2 wurde an SiC-TiC unter gleichen Versuchsbedingungen der niedrigste Verschleiß beobachtet, der auch als einziger von der Gleitgeschwindigkeit unabhängig ist.

Die *Erhöhung der Temperatur* auf $T_U = 400 \text{ °C}$ führt zu einer Zunahme der Reibungszahl mit $f = 0,8$, die bei höheren Gleitgeschwindigkeiten wieder abnimmt ($f = 0,55$ bei $v = 3 \text{ m/s}$). Dagegen wurde am SiC eine starke Streuung der Reibungszahl von $f = 0,2$ bis $0,7$ beobachtet. Der Verschleiß liegt bei niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten unter dem von SiC. Bei höheren Gleitgeschwindigkeiten ($v = 3 \text{ m/s}$) wurde hier ein kontinuierlicher Anstieg beobachtet, wobei das SiC hier den umgekehrten Trend zeigt. Eine weitere Erhöhung der Versuchstemperatur auf

$T_U = 800\text{ °C}$ zeigt unter Gleitgeschwindigkeiten bis $v = 3\text{ m/s}$ einen niedrigeren Verschleiß im Vergleich zu SiC und SiC-TiB₂, wobei hier die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit bei allen drei Werkstoffen zur Verschleißabnahme führt [WOY98]. Das tribologische Verhalten von SiC-TiC-Werkstoffen wurde auf die Eigenschaften der in situ entstandenen Reaktionsschicht in der Grenzfläche zurückgeführt, die hauptsächlich durch das Oxidationsverhalten und die Luftfeuchte kontrolliert wird [WOY91, SKO92, WOY97, WOY98, WOY99]. Bild 2.3.6 fasst das Verschleißverhalten verschiedener bisher untersuchter Paarungen u.a. SiC-TiC/SiC-TiC als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei drei verschiedenen Temperaturen zusammen [WOY98].

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass ein SiC-TiC Verbundwerkstoff insbesondere bei hohen Temperaturen ein vergleichsweise besseres Reibungs- und Verschleißverhalten zeigt als die einphasige SiC-Keramik.

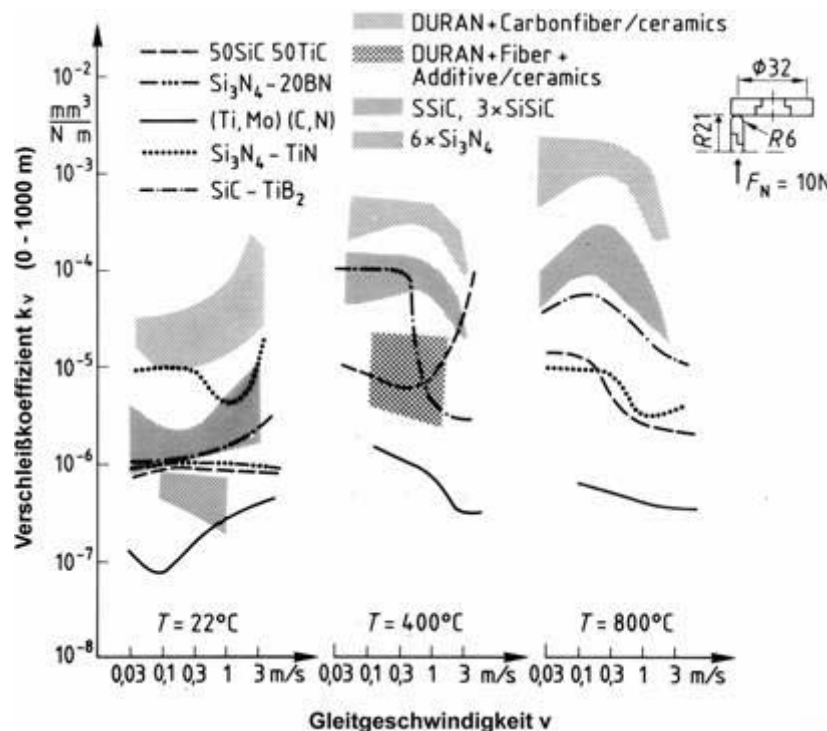


Bild 2.3.6: Verschleißverhalten u. a. der Paarung SSiC/SSiC, 50SiC-50TiC/50SiC-50TiC und SiC-TiB₂/SiC-TiB₂ i.A.v. der Gleitgeschwindigkeit bis $T_U = 800\text{ °C}$ [WOY98]

2.3.5 SiC-TiB₂-Verbundwerkstoffe

Die hohe elektrische Leitfähigkeit von TiB₂ und die gute Oxidationsbeständigkeit von SiC führten zu SiC-TiB₂-Verbundwerkstoffen, die als Heizelemente und verschleißresistente Strukturwerkstoffe zum Einsatz kommen [RIE00]. SiC-TiB₂-Verbundwerkstoffe zeigen keine chemischen Festkörperreaktionen in der Grenzfläche SiC/TiB₂ [MCM87, HOL87]. Die schwache Bindung zwischen den SiC/TiB₂-Körnern kann leicht zu Kornausbrüchen aus dem Gefüge führen wie zum Beispiel beim Polieren.

Die Erhöhung der Normalkraft von $F_N = 10\text{ N}$ auf 30 N führt bei der SiC/SiC-TiB₂-Paarung zur Abnahme der Reibungszahl von $f = 0,6$ auf $0,5$ [AJA93]. Der Verschleiß zeigt bei allen Normalkräften den gleichen Trend. Mit zunehmender Versuchszeit erreicht der Verschleiß einen etwa konstanten Wert für alle F_N -Werte.

Die Erhöhung der relativen Feuchte führt an der Al₂O₃/SiC-TiB₂-Paarung zur Abnahme der Reibungszahl, die bei einer relativen Feuchte von $r.F = 100\text{ %}$ einen Wert von $f \approx 0,3$ erreicht

[WAE96]. Der Verschleiß folgt auch diesem Trend und nimmt mit erhöhter relativer Feuchte ab. Eine Abnahme von Reibung und Verschleiß durch Verstärkung mit geringerer Menge an TiB_2 (bis 15 Vol. %) wurde auch von Blanc et al. [BLA99] beobachtet.

Die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit bis $v = 3 \text{ m/s}$ bei RT scheint bei der $\text{SiC-TiB}_2/\text{SiC-TiB}_2$ -Paarung keinen Einfluss auf die Reibungszahl zu haben, die in einem Bereich von $0,56 \leq f \leq 0,72$ liegt [SKO92]. Der Verschleiß zeigt hier einen Anstieg mit zunehmender Temperatur.

Durch *die Erhöhung der Temperatur* (vgl. Bild 2.3.6) auf $T_U = 400 \text{ °C}$ wurde bei niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten eine Reibungszahl von $f \approx 0,9$ beobachtet, die bei einer Gleitgeschwindigkeit von $v = 1 \text{ m/s}$ mit $f = 0,4$ ein Minimum durchläuft [SKO92]. Der Verschleiß zeigt eine Abnahme mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit ($v \geq 0,3 \text{ m/s}$). Im Vergleich zu SiC und SiC-TiC wurde an SiC-TiB_2 bei höheren Gleitgeschwindigkeiten ($v \geq 1 \text{ m/s}$) der niedrigste Verschleiß beobachtet. Bei kleineren Gleitgeschwindigkeiten ($v \leq 0,3 \text{ m/s}$) zeigt das SiC-TiC ein besseres Verschleißverhalten. Bei $T_U = 800 \text{ °C}$ und $v = 0,1 \text{ m/s}$ durchläuft der Verschleiß ein Maximum und nimmt mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit wieder ab [WOY98].

Das tribologische Verhalten von SiC-TiB_2 wird von der in situ entstandenen Reaktionsschicht in der Grenzfläche dominiert, die hauptsächlich durch das Oxidationsverhalten und die Feuchtigkeit in der Luft kontrolliert wird [WOY91, SKO92, WOY97, WOY98, BLA99, WOY99].

Im allgemeinen zeigen SiC-TiB_2 -Verbundwerkstoffe hohe Reibungszahl, die mit zunehmender Luftfeuchte abnimmt. Bei höheren Temperaturen ist die Tribooxidation der Haupteinflussfaktor im tribologischen Verhalten.

2.3.6 TiC-TiB₂-Verbundwerkstoffe

Im Vergleich zu TiC und TiB_2 zeigt der TiC-TiB_2 -Verbundwerkstoff eine höhere Warmhärte mit $\text{HV}_2 = 850$ bei 600 °C , eine höhere Bruchzähigkeit mit $K_{IC} = 7,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ bei 25 °C , $K_{IC} = 6,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ bei 1000 °C und einen geringeren Verschleiß [HOL87]. Untersuchungen von Davies et al. [DAV96] an pulvermetallurgisch hergestellten TiC-TiB_2 -Cermets mit Ni+X als Binder zeigen eine Verbesserung tribologischer Eigenschaften der Tribopaarung Stahl/TiC- TiB_2 -Cermet (mit $f = 0,3$) im Vergleich zu Stahl/Stahl. Nach Kustas et al. zeigt eine TiC-TiB_2 -W-Beschichtung mit zunehmender Normalkraft ein verbessertes Verschleißverhalten im Vergleich zu reiner TiC-TiB_2 -Beschichtung [KUS02]. Dies resultiert aus der verbesserten Zähigkeit, die aus dem Wolframzusatz in der Beschichtung entsteht.

2.3.7 SiC-TiC-TiB₂-Verbundwerkstoffe

Die bedeutende Verbesserung der mechanischen Eigenschaften an den binären Randsystemen SiC-TiC , SiC-TiB_2 und TiC-TiB_2 im Vergleich zu monolithischen Ausgangsstoffen führte zu Untersuchungen innerhalb des quasiternären Stoffsystems SiC-TiC-TiB_2 .

Tribologische Untersuchungen von Wäsche et al. [WAE96, WAE96/II] an SiC-TiC-TiB_2 Werkstoffen zeigen unter Variation der relativen Feuchte sowohl eine Abnahme des Verschleißes als auch eine Abnahme der Reibungszahl. Hier wurde bei einer relativen Feuchte von $r.F. = 100 \text{ %}$ eine Reibungszahl von $f = 0,3$ an der Tribopaarung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC-TiC-TiB}_2$ bestimmt. Derzeit sind keine tribologischen Hochtemperaturuntersuchungen bis $T_U = 800 \text{ °C}$ unter Schwingungsverschleiß- sowie Gleitverschleißbedingungen im System SiC-TiC-TiB_2 aus der Literatur bekannt.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass im Stoffsystem SiC-TiC-TiB_2 durch Verstärkung einer einphasigen Keramik durch eine zweite Phase im allgemeinen eine Verbesserung in ihrer tribologischen, mechanischen oder elektrischen Eigenschaften erzielt werden kann. Tribologi-

sche Untersuchungen an SiC-TiC-TiB₂-Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur zeigen eine Verbesserung im Vergleich zur einphasigen SiC-Keramik. Die Verbesserung beruht hauptsächlich auf der während der tribologischen Beanspruchung in situ entstandenen Oxidschicht. Im Rahmen dieser Arbeit wird das tribologische Verhalten bei hohen Temperaturen untersucht.

2.4 Tribooxidation

2.4.1 Oxidische Festschmierstoffe und Verschleißschutzschichten

Reibung und Verschleiß von Festkörpern resultieren aus physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberflächen in Kontakt. Die relativ niedrige Oxidationsgeschwindigkeit der Carbide und Boride bei Raumtemperatur beschleunigt sich unter tribologischer Beanspruchung durch die reibbedingte Temperaturerhöhung und mechanische Aktivierung. Die Luftfeuchte kann die Geschwindigkeit der Tribooxidation und die Eigenschaften der tribochemisch gebildeten Oxidschicht beeinflussen [SAS92, KLA99, WAE96].

Bei Erhöhung der Temperatur werden H₂O-Moleküle desorbiert [SKO91, MA99], was Einfluss auf die Eigenschaften der Tribopaarung sowie deren Reaktionsprodukte (Zwischenstoff oder „third body“ [GOD90]) hat.

Bei Temperaturen von $T_U = 800\text{ °C}$ zeigen keramische Werkstoffe wie SiC, SiC-TiC und SiC-TiB₂ eine Reibungszahl höher als $f > 0,5$. Der Verschleiß erreicht sehr hohe Werte mit Ausnahme von 50SiC-50TiC. Diese Eigenschaften beschränken den Einsatz von keramischen Werkstoffen bei hohen Temperaturen vor allem bei hohen Gleitgeschwindigkeiten unter kontinuierlicher Gleitbedingung für längere Gleitwege [HAB95]. Der dominierende Verschleißmechanismus dieser Werkstoffe ist die Tribooxidation, die aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff in der Luft unausweichlich ist. Die Oxidationsgeschwindigkeit und die Eigenschaften der tribologisch entstandenen Oxidationsprodukte entscheiden über das Reibungs- und Verschleißverhalten bzw. die Gebrauchsdauer des Werkstoffes bei hohen Temperaturen.

Der Hochtemperaturanwendungsbereich von Werkstoffen, insbesondere von Hochleistungskeramiken, kann jedoch durch die Verwendung von Festschmierstoffen bzw. Verschleißschutzschichten ausgedehnt werden. Notwendige Eigenschaften für Festschmierstoffe zur Reduktion von Reibung und Verschleiß können wie folgt aufgelistet werden [CAM68]:

- niedrige Scherfestigkeit,
- niedrige Härte,
- hohe Adhäsion zum Grundmaterial,
- Kontinuität bzw. vollständige Trennung des Grund- und Gegenkörpers,
- Selbstheilungsfähigkeit (der Film sollte sich im Falle eines Ausbruchs selbst regenerieren) und
- chemische Beständigkeit

Aufgrund der fehlenden Stabilität bei hohen Temperaturen (ab $T_U > 300\text{ °C}$) scheiden organische Festschmierstoffe für Hochtemperaturanwendungen aus. Polytetrafluorethylen (PTFE) verliert seine Druckfestigkeit schon ab $T_U \approx 150\text{ °C}$ [DOR85].

Anorganische Festschmierstoffe können in drei Gruppen eingeteilt werden [WAE89]. Verbindungen mit Schichtgitterstruktur, die in der Regel bis 400 °C beständig sind. Die bekanntesten in dieser Gruppe sind Graphit und Molybdändisulfid (MoS₂). Graphit besitzt eine hexagonale Kristallstruktur. Jedes kovalent gebundenes Kohlenstoffatom ist mit drei weiteren Kohlenstoffatomen koordiniert. So entstehen Schichten aus planaren regelmäßigen Sechsecken, die an allen Seiten an weitere Sechsecke angrenzen. Die Grenzen zwischen den planaren Schichten agieren unter tribologischer Beanspruchung als Gleitebenen, die die Versetzung innerhalb der Kristall-

struktur erleichtern und daher zu niedrigen Scherfestigkeiten führen. Die starken kovalenten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen verursachen eine hohe Druckfestigkeit, wodurch der Verschleiß gering bleibt [BRA64]. Wasserdampf sowie andere adsorbierte Gase reduzieren die Bindungsfestigkeit zwischen den Basisebenen des Graphits, wodurch auch die Reibung abnimmt. Mit zunehmender Temperatur werden die nützlichen adsorbierten Gase allmählich desorbiert und folglich verschlechtern sich die tribologischen Eigenschaften. Graphit wird bei Temperaturen bis ca. 500 °C als Festschmierstoff verwendet, wobei die Reibungszahl mit zunehmender Temperatur langsam ansteigt [ERD00/II].

Molybdändisulphid (MoS_2) besitzt ebenfalls eine hexagonale Schichtgitterstruktur. Die schwache S-S-Bindung führt zu einer niedrigen Scherfestigkeit unter tribologischer Beanspruchung. MoS_2 benötigt keine adsorbierten Gase für die Reduzierung der Reibung wie beim Graphit. Daher ist MoS_2 ein guter Schmierstoff im Vakuum. In der Luft reagiert MoS_2 mit Sauerstoff zu u.a. MoO_3 , wodurch es seine günstigen tribologischen Eigenschaften verliert [BRA64]. MoS_2 ist in der Luft bis $T_U \approx 250$ °C beständig [BRA64].

Weiche Metalle wie z.B. Silber (Ag) sind von Raumtemperatur bis $T_U \approx 350$ °C thermisch und chemisch stabil und besitzen niedrige Scherfestigkeiten. Durch plastische Deformation führt Silber unter tribologischer Beanspruchung zu niedrigen Reibungs- und Verschleißwerten. Bei Temperaturen oberhalb von $T_U \approx 350$ °C verliert Silber seine Druckfestigkeit und damit auch seine vorteilhaften tribologischen Eigenschaften [BRA64].

Fluoridische Verbindungen wie z.B. die eutektische Zusammensetzung $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ zeigen bei Temperaturen oberhalb von ihrem spröde-duktil-Übergang, ca. 40 % ihrer Schmelztemperatur ($T_{\text{smpBaF}_2} = 1353$ °C; $T_{\text{smpCaF}_2} = 1403$ °C) ausreichende Duktilität für eine niedrige Scherfestigkeit mit ausreichender Druckfestigkeit bzw. Tragfähigkeit der gegebenen Lasten [ERD00/II].

Im allgemeinen sind die Festschmierstoffe in einem großen Temperaturbereich nicht durchweg effektiv. Die bei niedrigen Temperaturen verwendeten Festschmierstoffe werden bei hohen Temperaturen zerstört und die bei hohen Temperaturen verwendeten Festschmierstoffe zeigen bei niedrigen Temperaturen keine günstigen Eigenschaften. Durch Mischung einzelner Festschmierstoffe mit bestimmten Eigenschaftsprofilen kann der Anwendungsbereich wie z.B. die Anwendungstemperatur, die Gleitgeschwindigkeit etc., optimiert bzw. ausgeweitet werden [DEL87, PET82].

Ein wichtiges Kriterium für einen Festschmierstoff ist dessen Beständigkeit bei der maximalen Einsatztemperatur in Luft. Somit setzt die Oxidation die obere Einsatzgrenze für die nichtoxidierten Festschmierstoffe. Oxidische Schutzschichten zur Reibungs- und/oder Verschleißreduktion erfüllen aufgrund ihrer chemischen Stabilität eine wichtige Voraussetzung.

Die Reibungszahl (f) im Falle der Grenzreibung eines Festschmierstofffilmes bei sehr niedrigen Gleitgeschwindigkeiten hängt von dem Ausmaß der Durchdringung des Filmes (α_d), der Scherfestigkeit des Grundmaterials (S_m) und des Filmes (S_f) sowie dem Fließdruck (P_m) des Grundmaterials wie folgt ab (Gl. 2.4.1) [CAM68]:

$$f = \frac{\alpha_d S_m + (1 - \alpha_d) S_f}{P_m} \quad \text{Gl. 2.4.1}$$

Bei einem kontinuierlich ausgebildeten Film ($\alpha_d = 0$) mit sehr geringer Dicke nimmt die Reibungszahl mit abnehmendem S_f und zunehmendem P_m ab. Mit zunehmender Filmdicke wird die reale Kontaktfläche zum Teil auch vom Fließdruck des Filmes (P_f) bestimmt, sodass die Reibungszahl um S_f/P_f ansteigt. Bei Durchdringung des Filmes ($0 < \alpha_d < 1$) nimmt die Reibungszahl mit zunehmender Durchdringung zu und erreicht im Falle der vollständigen Entfernung des

Filmes ($\alpha_d = 1$) den Wert von S_m/P_m . Daraus resultierend würde die Reibungszahl mit zunehmender Normalkraft (F_N) abnehmen. Die niedrige Scherfestigkeit für eine niedrige Reibungszahl mit Oxiden bei hohen Temperaturen beruht auf niedriger Härte und einen niedrigen Schmelzpunkt des Oxides im Vergleich zum Grundmaterial, das vor Reibung und/oder Verschleiß geschützt werden soll. Mit erhöhter Temperatur wird die Scherfestigkeit reduziert, wobei die Deformation mehr durch plastisches Fließen als durch Sprödbbruch erfolgt [SLI85]. Das von Erdemir [ERD00/I] entwickelte kristallchemische Modell zum Verständnis von Scherrheologie und Schmierungseigenschaften von Oxiden bzw. Mischoxiden bei hohen Temperaturen basiert auf dem Ionenpotential des jeweiligen Kations (φ) (Gl. 2.4.2). Das Ionenpotential besteht aus dem Verhältnis der formalen Ladung (Z) des Kations zu dessen Radius (r).

$$\varphi = \frac{Z}{r} \quad \text{Gl. 2.4.2}$$

Das zunehmende Ionenpotential und somit die zunehmende Verbesserung der Abschirmung des Kations durch die Anionen im Oxid führen zum besseren Scherverhalten bei hohen Temperaturen, wobei die Reibungszahl und der Schmelzpunkt abnehmen. Im Falle von Doppeloxiden als Festschmierstoff nimmt die Reibungszahl mit steigender Differenz der Ionenpotentiale der jeweiligen Oxide ab.

Untersuchungen von Magnéli et al. [MAG59] über die Kristallchemie von Titan bei hohen Temperaturen bzw. dessen Sauerstofflöslichkeit mit zunehmender Temperatur haben ergeben, dass sich in Abhängigkeit von der Sauerstoffmenge und der Temperatur eine Reihe von Oxiden bilden, denen neben ungeordneten auch geordnete Strukturen der allgemeinen Formel Ti_nO_{2n-1} (Magnéli-Phasen) zugeordnet werden können. Am TiO_2 (Rutil) als Endglied dieser Reihe wurde bei Erwärmung im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre eine partielle Reduktion bis zum $TiO_{1,90}$ beobachtet, wobei auch die Existenz von Ti_nO_{2n-1} angenommen wird. Durch Sauerstoffmangel können Leerstellen in der Kristallstruktur entstehen, die bei ausreichender Reduktion von TiO_2 zu vollständiger Ausbildung von kristallographischen Scherebenen führen.

Nach Überlegungen von Gardos führen die so entstandenen kristallographischen Scherebenen unter tribologischer Beanspruchung zur Abnahme der Reibung [GAR88, GAR89]. Experimentelle Ergebnisse von Gardos [GAR90] haben im stöchiometrischen Bereich von $TiO_{1,93-1,98}$ eine Abnahme der Reibungszahl von $f = 0,25$ (Rutil) bis auf $f = 0,1$ ergeben. Bei niedrigeren Stöchiometrien bis $TiO_{1,80}$ wurde hier eine Zunahme der Reibungszahl bis auf $f \approx 0,6$ festgestellt. Die stöchiometrisch bedingte Abnahme der Reibungszahl wird auf die Scherfestigkeit des jeweiligen Kristallgitters mit $\tau = 21$ MPa für Rutil, $\tau = 8$ MPa für $TiO_{1,93-1,98}$ und $\tau = 81$ MPa für $TiO_{1,80}$ zurückgeführt. Mit zunehmender Temperatur tritt eine Zerstörung der planaren Defektstrukturen bzw. kristallographischen Scherebenen ein, wodurch bei niedriger Verschleißrate die Reibungszahl ansteigt. Dies wiederum führt zu der Schlussfolgerung, dass TiO_2 oder TiO_{2-x} bei hohen Temperaturen mehr verschleißresistente Werkstoffe sind, als Festschmierstoffe mit niedriger Reibungszahl [GAR00/I]. Experimente mit dem Ziel, durch die Dotierung von Rutil u.a. mit Kupfer, die Reibungszahl bei hohen Temperaturen durch Beibehaltung der kristallographischen Scherebenen zu senken, haben zu keinen stabilen Reibungszahlen geführt, wobei auch hier eine niedrige Verschleißrate beobachtet wurde [GAR00/II]. Tribologische Untersuchungen an plasmaspritzten Magnéli-Phasen (Ti_nO_{2n-1}), die allerdings nach dem Spritzprozess keine kristallographischen Scherebenenstrukturen besitzen und damit von Storz [STO01] als metastabile TiO_2 -Phasen mit übersättigter Lösung an Punktdefekten bezeichnet werden, zeigen Reibungszahlen von $f \approx 0,75$ (bei $T_U = 23$ °C) und $f = 0,55$ (bei $T_U = 400$ °C) mit einem Verschleißkoeffizienten im Bereich von $k = 1,2 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm (bei $T_U = 23$ °C) und $k = 1,1 \cdot 10^{-5}$ mm³/Nm (bei $T_U = 400$ °C). Bild 2.4.1 zeigt die Scherfestigkeit, die Härte und die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom O/Ti-Verhältnis in Ti-Magnéli-Phasen (Ti_nO_{2n-1}) [ZWE98, HAY83, GAR90, DEL93].

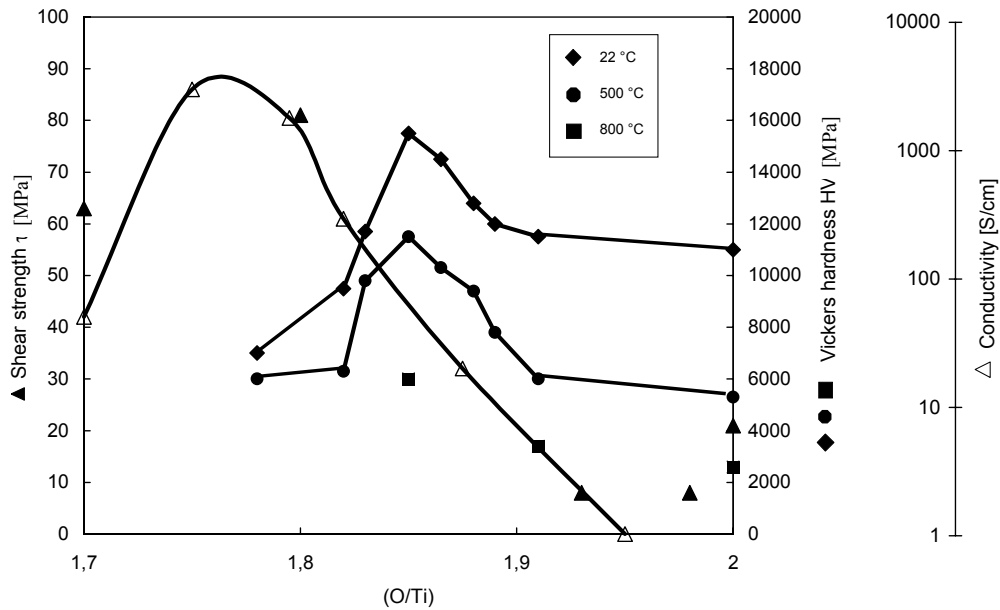


Bild 2.4.1: Scherfestigkeit, Härte und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Ti/O-Verhältnis [ZWE98, HAY83, GAR90, DEL93]

Oxidische Beschichtungen als tribologische Schutzschichten haben eine begrenzte Lebensdauer. Ihre Lebensdauer kann verlängert werden, indem die Erzeugung oxidischer Schutzschichten auf dem nichtoxidischen Grundmaterial während tribologischer Beanspruchung in situ durch dessen Oxidation mit dem Luftsauerstoff erfolgt. Die Oxidationsgeschwindigkeit bzw. Sauerstoffaffinität der jeweiligen Elemente in einem Tribosystem können den Einfluss des Grundgefüges auf die tribologischen Eigenschaften beträchtlich reduzieren und damit der dominierende Mechanismus für Reibung und Verschleiß werden [BUC81, STO81]. Bild 2.4.2 zeigt beispielsweise die Reibungszahl als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bzw. den Einfluss der Oxidation von Fe und Fe mit 3,5 % Si auf die Reibungszahl [BUC81].

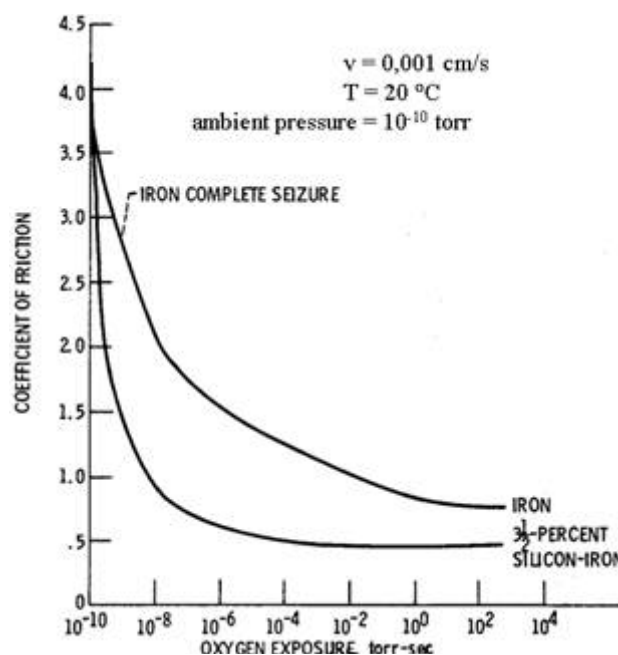
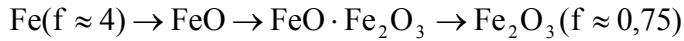


Bild 2.4.2: Einfluss der Oxidation auf die Reibungszahl bei Eisen und Eisen mit 3,5 % Silicium [BUC81]

Der Oxidationsanstieg in der tribologischen Grenzfläche führt zur Abnahme der Reibung, die aus der Erniedrigung der Adhäsionskomponente der Reibung bei Metallen durch selbstschmierend wirkende Oberflächenbeläge bzw. Oxidschichten resultiert. Oberflächenanalysenergebnisse belegen, dass die Abnahme der Reibungszahl mit zunehmender Oxidation erfolgt (Gl. 2.4.3). Hierzu gibt es jedoch Gegenbeispiele. Fe_3O_4 wird ein günstigeres Reibungsverhalten als Fe_2O_3 zugeschrieben [HAB04].



Oxidationszunahme \rightarrow

Reibungsabnahme

Gl. 2.4.3

Die niedrigere Reibungszahl der FeSi-Legierung im Vergleich zu Fe wurde auf die höhere Sauerstoffaffinität von Silicium und damit höheren Oxidanteil in der Grenzfläche zurückgeführt. Der Trend der Abnahme der Reibungszahl mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck wurde auch bei keramischen Werkstoffen beobachtet [MAR90, SAS89, YAM89, SIN96/I-II]. Gleitverschleißuntersuchungen von Zimmerlin et al. [ZIM93] belegen eine Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von SiC-C-Verbundwerkstoffen durch die Bildung einer Oxidschicht, die durch die Füllung des Abbot-Volumens eine Abnahme der Flächenpressung und eine Reduktion des adhäsiven SiC/SiC-Kontaktes bewirkt. Weitere Ergebnisse aus der Literatur bezüglich des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks bzw. der Tribooxidation auf die Werkstoffe im Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ wurden auf der Basis der gewonnen Ergebnisse in Kapitel 4. diskutiert.

Untersuchungen von Quinn an Stahl belegen auch eine Korrelation zwischen dem Verschleiß und den durch Reibungswärme in situ entstandenen Oxiden [QUI62]. Basierend auf dem Oxidationsgesetz wurde von Quinn [QUI71] eine Theorie entwickelt, die die Verschleißrate unter oxidierenden Bedingungen bei Metallen näherungsweise beschreibt. Hier wird die Verschleißrate (w) nach Archard als das Produkt von der realen Kontaktfläche (A_r) mit dem Verschleißfaktor (K) definiert, der als die Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines Verschleißpartikels in der Kontaktstelle gilt (Gl. 2.4.3). Es wird angenommen, dass für die Bildung einer kritischen Oxidschichtdicke (ξ_c), bevor sie ein Verschleißpartikel bildet, durchschnittlich $1/K$ Rauheitskontakte nötig sind. Es wird weiterhin angenommen, dass jeder Rauheitskontakt zur Bildung der kritischen Oxidschichtdicke (ξ_c) beiträgt. Damit ist der Verschleißfaktor (K) die Dauer eines jeden Rauheitskontaktes (t_R) dividiert durch die Gesamtzeit (t_G), die als die Summe der einzelnen Rauheitskontakte ($1/K$) gilt. Die Bildung eines einzelnen Rauheitskontaktes ist der Gleitweg (s) dividiert durch die Gleitgeschwindigkeit (v) d.h. $t_R = s/v$ (Gl. 2.4.5). Nach dem parabolischen Oxidationsgesetz (Gl. 2.4.6) wird von Quinn für die Oxidwachstumsfläche (Δm) das Produkt des Massenanteils des Sauerstoffs im Oxid (m_o) mit kritischer Oxidschichtdicke (ξ_c) und der durchschnittlichen Dichte des Oxids (ρ_o) gebildet (Gl. 2.4.7). Durch Einsetzen von t_G aus Gleichung 2.4.1.5, m aus Gleichung 2.4.1.7 und durch Öffnung der parabolischen Oxidationskonstanten (k_p) mit der Oxidationstemperatur (T_{ox}) ergibt sich die Gleichung Gl. 2.4.8 für den Verschleißfaktor (K) der Wert in Gleichung Gl. 2.4.9. Somit ergibt sich die Gleichung Gl. 2.4.10. Der Gleitweg kann somit durch den Radius (r) eines jeden Kontaktes angegeben werden. Die reale Kontaktfläche ist das Verhältnis der Normalkraft (F_N) zur Brinell-Härte des Substrats (H_B) (d. h. $A_r = F_N/H_B$) (Gl. 2.4.11) [QUI80].

$$w = K \cdot A_r$$

Gl. 2.4.4

$$K = \frac{t_R}{t_G} \Rightarrow K = \frac{s}{v \cdot t_G} \Rightarrow t_G = \frac{s}{v \cdot K}$$

Gl. 2.4.5

$$\Delta m^2 = k_p \cdot t_G \quad \text{Gl. 2.4.6}$$

$$\Delta m = m_o \cdot \xi_c \cdot \rho_o \quad \text{Gl. 2.4.7}$$

$$(m_o \cdot \xi_c \cdot \rho_o)^2 = \left(A_p \cdot e^{-\left(\frac{E_p}{R \cdot T_{0x}} \right)} \right) \cdot \left(\frac{s}{v \cdot K} \right) \quad \text{Gl. 2.4.8}$$

$$K = \frac{s \cdot A_p \cdot e^{-\left(\frac{E_p}{R \cdot T_{0x}} \right)}}{v \cdot \xi_c^2 \cdot \rho_o^2 \cdot m_o^2} \quad \text{Gl. 2.4.9}$$

$$w = \left(\frac{s \cdot A_p \cdot e^{-\left(\frac{E_p}{R \cdot T_{0x}} \right)}}{v \cdot \xi_c^2 \cdot \rho_o^2 \cdot m_o^2} \right) \cdot A_r \quad \text{Gl. 2.4.10}$$

$$w = \left(\frac{2 \cdot r \cdot A_p \cdot e^{-\left(\frac{E_p}{R \cdot T_{0x}} \right)}}{v \cdot \xi_c^2 \cdot \rho_o^2 \cdot m_o^2} \right) \cdot \left(\frac{F_N}{H_B} \right) \quad \text{Gl. 2.4.11}$$

Die oxidative Verschleißtheorie von Quinn gerät in Schwierigkeiten bei Verbundwerkstoffen wie z.B. bei SiC-TiC-TiB₂, wo jede Phase einen unterschiedlichen Oxidationsverlauf mit unterschiedlichen Oxidationsgeschwindigkeiten in unterschiedlichen Temperaturbereichen unter Bildung von Gasen und sogar mit Übergang des Oxidationsproduktes in die Gasphase ab einer bestimmten Temperatur zeigt.

2.4.2 Thermodynamische und kinetische Hintergründe der Tribooxidation

Die Oxidation bzw. Sauerstoffdiffusion in eine Festkörperoberfläche in der Luft ist ein Prozess, der durch Temperatur und Zeit gesteuert wird. Durch kinetische Hemmung kann jedoch die Oxidation zu höheren Temperaturen verschoben werden. Die Systemtemperatur (T_S) bzw. die Oberflächentemperatur bei einer tribologischen Beanspruchung setzt sich aus der Umgebungstemperatur (T_U) und der Reibungswärme (T_R) zusammen (Gl. 2.4.12).

$$T_S = f(T_U, T_R) \quad \text{Gl. 2.4.12}$$

Die zeitliche Masseänderung bei der statischen Oxidation kann neben dem logarithmischen Oxidationsgesetz bei hohen Temperaturen parabolisch, linear oder mit Durchbruchoxidation bzw. mit sog. „breakaway - Oxidation“ ablaufen (Bild 2.4.3) [BUE01]. Die Geschwindigkeit der Oxidation hängt vom Aufbau des Oxidfilmes ab.

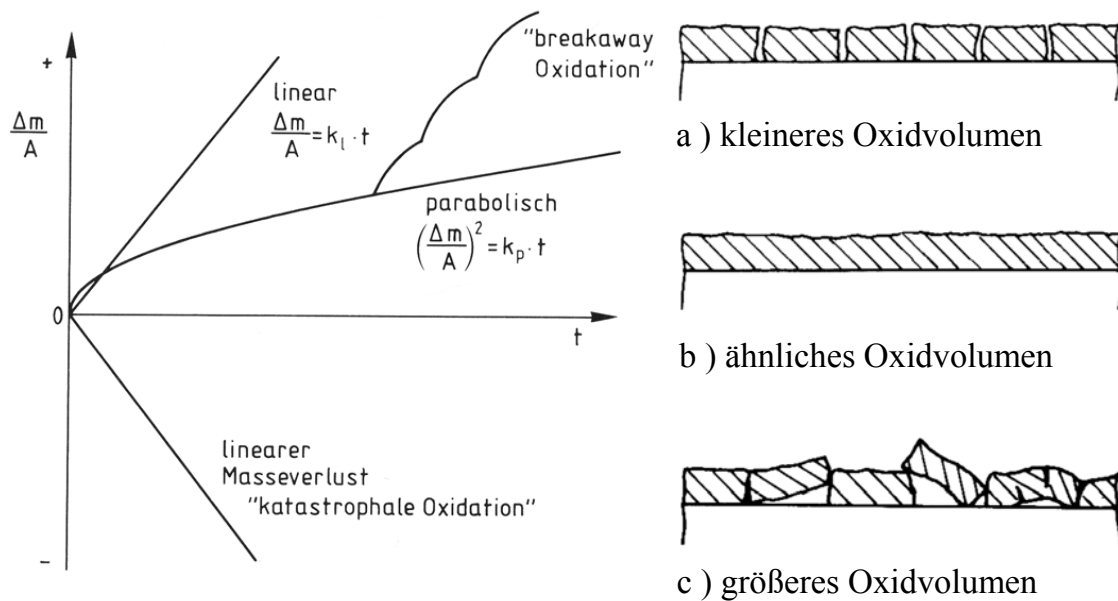


Bild 2.4.3: Idealisierte kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation und Struktur des Oxidfilms in Abhängigkeit vom Oxidvolumen (a-c) [BUE01]

Das lineare Oxidationsmodell ist anwendbar, wenn die Oxidation ein reaktionslimitierter Vorgang ist, wohingegen dem parabolischen Oxidationsmodell ein diffusionslimitierter Mechanismus zugrunde liegt.

Für Hochtemperaturanwendungen sollten die betreffenden Werkstoffe möglichst nach dem parabolischen Gesetz oxidieren. Somit kann die Oxidation vor weiterer Oxidation schützen. Bild 2.4.3 zeigt mit zunehmender Oxidationsdauer (t_{ox}) eine selbst verlangsamende Zunahme der Schichtdicke (Massezunahme (Δm) / gesamte Probenoberfläche (A)), die allerdings nicht zum Stillstand kommt. Bei einem linearen Oxidationsgesetz wird ein zeitlich linear zunehmender Oxidationsverlauf beobachtet, was auf eine undichte Deckschicht zurückzuführen ist. Die lineare Oxidationskonstante (k_l) hängt von der Temperatur analog zur Gleichung in Bild 2.4.3 ab. Bei der Durchbruchoxidation bildet sich zu Beginn ein parabolisch wachsender Oxidfilm, der mit der Zeit voluminöse Oxidlagen bildet, die aufgrund der geringen Haftung zu Abplatzungen mit Masseverlust führen. Masseverlust durch Oxidation kann neben Deckschichtabplatzung auch durch die Bildung von flüssigen oder flüchtigen Oxiden eintreten. Bei einer relativ niedrigen Temperatur gebildetes flüssiges Oxid kann während der Hochtemperaturanwendung des Werkstoffes abdampfen und dadurch zu Masseverlust führen. Für die Haftung der Oxidschicht kann das Verhältnis zwischen dem Oxidvolumen und dem Substratvolumen (sog. Pilling-Bedworth-Verhältnis), aus dem sich das Oxid gebildet hat, zur Hilfe genommen werden, wobei dieses wegen unterschiedlichen Diffusionsmechanismen in der Substrat- / Oxid- / Gas- Grenzfläche nicht allein maßgeblich ist [BUE01]. Bei Carbiden wie z. B. SiC oder TiC findet während der Oxidation bzw. Sauerstoffdiffusion eine entgegengesetzte Diffusion von Gasmolekülen durch die Bildung von CO und CO₂ statt. Dadurch werden die Haftung der Oxidschicht sowie die Oxidationsmechanismen im Vergleich zur Oxidation bei Metallen, wo keine Gasbildung eintritt, entscheidend beeinflusst. Folglich ändert sich die Kinetik des Oxidationsprozesses.

Die Temperaturabhängigkeit bzw. Konstante der Oxidationsrate (k_o) der Diffusion wird durch eine Arrhenius Gleichung, die formal der allgemeinen temperaturabhängigen Diffusionsformel gleich ist (2. Fick'sche Gesetz), beschrieben (Gl. 2.4.13). E_a ist hier die Aktivierungsenergie für die Diffusion und damit der begrenzende Schritt bei der Oxidation.

$$k_0 = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

Gl. 2.4.13

Bei einem parabolischen Oxidationsgesetz nimmt die Sauerstoffdiffusion infolge zunehmender Temperatur durch die Oxidschicht ab. Dies wiederum führt zu höheren Aktivierungsenergien.

2.4.3 Oxidationsverhalten von SiC, TiC und TiB₂

In der Gruppe der nichtoxidischen Keramiken zeigen unter statischen Bedingungen nur die Keramiken, die eine amorphe SiO₂-Schicht (Kieselglas) bilden, einen Schutz gegen weitere Oxidation [BUN98]. Der Verlauf zu Beginn der Oxidation auf der SiC-Oberfläche ist linear. In dieser Phase hängt die Oxidationsgeschwindigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit in der Grenzfläche SiC/SiO₂ ab [RAY01]. Nach der Bildung einer flächendeckenden Oxidschicht folgt die Oxidation einem parabolischen Zeitverlauf und damit einem diffusionskontrollierten Mechanismus unter Bildung einer amorphen bzw. teilkristallinen SiO₂-Schicht, die für die weitere Oxidation eine Diffusionsbarriere darstellt [WIE60, SCH79, LIU97]. Verunreinigungen, Sinteradditive [PEL98, LIU97], chemisch aggressive Umgebungsbedingungen [SCH79/II], Strukturdefekte der SiC-Oberfläche [POW91] oder eine starke Porosität [PEL98] führen zur Erhöhung der Oxidationsrate.

Insbesondere die Anwendung von SiC-Werkstoffen in der Halbleiterindustrie führte zu einer detaillierten Untersuchung ihres Oxidationsverhaltens bzw. der SiC/SiO₂-Grenzfläche. Den Untersuchungen von Radtke et al. zufolge entsteht auf der SiC-Oberfläche als erstes Oxidationsprodukt SiC_xO_y ($x + y = 4$) [HAE96], wobei mit zunehmender Oxidationsdauer SiO₂ gebildet wird [RAD01, RAD02]. Die Argumente für die Bildung einer solchen Phase bzw. für dieses Oxidationsmodell basieren auf XPS-Analysenergebnissen, die diese Mischbindung zeigen. Die Oxidationsrate von SiC ist anisotrop, d. h. abhängig von der Kristallorientierung, und wird von der gerade zu oxidierenden Fläche beeinflusst [CHR97, LUC98].

Sie ist auf einer C-Basisfläche abhängig von dem jeweiligen Polytyp 3 bis 10 mal höher als auf einer Si-Fläche [RAY01, WRI99, VIC02]. Bild 2.4.4 zeigt die Si- und C-Fläche eines hexagonalen (6H) SiC-Kristalls mit der Orientierung {0001}. In der ersten Phase der Oxidation auf der Si-Fläche nähern sich hoch elektronegative Sauerstoffatome den Si-Atomen. Die hohe Elektronegativität von O, die nach Pauling für O²⁻-Ionen 3,44 beträgt, macht die Bindung zwischen den Si-Atomen auf der Oberfläche und den dahinter liegenden O-Atomen weniger ionisch, womit die Bindungsenergie verringert wird [PAU68]. In der zweiten Phase der Oxidation wird die α-Bindung durch den eingehenden Sauerstoff gebrochen und es bildet sich eine Si-O-C Bindung [WRI99]. Die Anisotropie der Oxidation von SiC ist für die Bildung einer SiC_xO_y-Phase verantwortlich [HOR94]. Untersuchungen von Öneby et al. [OEN97] bei Raumtemperatur zeigen als erste Reaktionsprodukte von SiC mit Sauerstoff SiOC₃, SiO₂C und SiO₃C. Bei der Oxidation von β-SiC (3C) bei 1152 °C bildet sich Si₄C₄O₄ als eine kristalline oxidische Zwischenphase [LAV81]. Oxidationsuntersuchungen an 6H SiC [HOR94] zeigen die Si₄C_{4-x}O₂ ($x \leq 2$)-Phase mit einer Schichtdicke von ≤ 1 nm bei Temperaturen unterhalb von 1100 °C als eine Über-

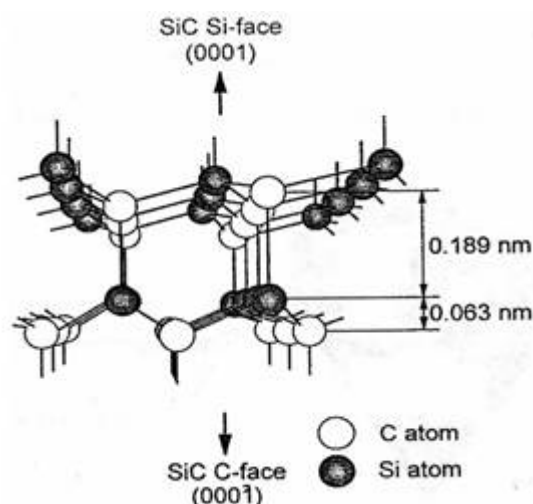


Bild 2.4.4: Struktur von 6H-SiC mit Si- und C-Fläche des Kristalls [MUE86]

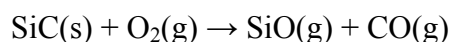
gangsphase in der Grenzfläche SiC/SiO₂. Diese Übergangsphase bildet sich als erstes Oxidationsprodukt von SiC mit molekularem O₂. In Abhängigkeit von der jeweiligen Fläche wurde hier festgestellt, dass Si₄C_{4-x}O₂ auf der Si-Fläche höhere Schichtdicken erreicht als auf der C-Fläche. Bei Temperaturen von 1 100 °C verschwindet die Si₄C_{4-x}O₂-Phase auf der C-Fläche. Das Si₄C₄O₄ bildet sich als ein Oxidationsprodukt von Si₄C_{4-x}O₂. Oberhalb von 1 427 °C sind alle Si₄C_xO_y-Phasen instabil.

Ein weiteres Oxidationsmodell von SiC, das in der Literatur diskutiert wird, ist das „Carbon Cluster Model“. Eine detaillierte Literaturübersicht zu diesem Modell ist bei Harris et al. gegeben [HAR97]. Dieses Modell vertritt hauptsächlich die Vorstellung, dass während der Reaktion von SiC mit O₂ die Si-C-Bindung gebrochen wird und wenn das Si-Atom eine Bindung mit Sauerstoff eingeht, dann ist das zurückgebliebene C-Atom in der Lage mit dem Nachbarkohlenstoffatom eine stabile Bindung einzugehen. Unter entsprechenden Bedingungen würde eine Anzahl von C-Atomen einen Bindungskomplex bzw. Cluster bilden, welcher eine erhöhte Oxidationsresistenz besitzt [AFA97, CHR99, WAN01/II].

Der Oxidationsratenunterschied zwischen den beiden Flächen auf SiC verschwindet bei Temperaturen >1 350 °C. Untersuchungen an Polytypen wie 6H [HOR94, SCH01, SIM99, VAT97, LUC98], 4H [VIR02, AUN02, WRI99], 15R und 3C von SiC zeigen eine Zunahme der Oxidation mit abnehmender Hexagonalität der Kristallstruktur [RAY01, HAR97].

Die Existenz einer Übergangsphase bestehend aus graphitischem Kohlenstoff in der Grenzfläche SiC/SiO₂ wurde durch mehrere Autoren experimentell nachgewiesen bzw. durch thermodynamische Berechnungen vorausgesagt [LUT01, SCH01, HEU90, HAE96, BON90]. Das Si-C-O-System und der Bildungsbereich von Kohlenstoff neben SiO₂ in Abhängigkeit von P_{O2} und P_{SiO} werden mit erzielten experimentellen Ergebnissen zusammen in Kapitel 4 diskutiert.

Die SiO₂-Schutzschicht, die sich während der passiven Oxidation auf SiC bildet, geht durch die aktive Oxidation bei hohen Temperaturen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (z.B. bei T = 1 200 °C mit P_{O2} = 9 Pa) nach Gleichung Gl. 2.4.14 in oxidische Gasphasen über, sodass ein ständiger Gewichtsverlust des Grundmaterials eintritt [BAL96, SIN76/III].



Gl. 2.4.14

Ergebnisse von Balat et al. zeigen, dass der bei hohen Temperaturen eintretende passiv-aktiv-Übergang der Oxidation sich im Vergleich zur ausgesetzten O₂-Atmosphäre [BAL96] durch CO/CO₂-Atmosphäre [BAL98, BAL00] zu höheren Temperaturen verschieben lässt.

Das Oxidationsverhalten wird durch die Aktivierungsenergie (E_a) für die Diffusion bestimmt (vgl. Gl. 2.4.13). Infolge zunehmender Temperatur nimmt die Diffusion durch die Oxidschicht ab. Dies wiederum führt zu höheren Aktivierungsenergien, da durch die bereits vorhandene Oxidschicht die weitere Oxidation erschwert wird. In der Literatur wurde bisher über ein breites Spektrum von Aktivierungsenergien bei der Oxidation von SiC zwischen 85 kJ/mol [WIE60] und 481 kJ/mol [SIN76/II] berichtet. Diese hohe Streuung kann unter anderem auf die verschiedenen Typen des Werkstoffes zurückgeführt werden. Die Aktivierungsenergie der Oxidation eines amorphen SiC liegt mit 167 kJ/mol deutlich unter dem von kristallinem SiC mit 314 kJ/mol und damit ist das amorphe SiC oxidationsanfälliger als das kristalline SiC [MAK01]. Untersuchungen von Costello et al. [COS81] in einem Temperaturbereich von 1 200 °C bis 1500°C zeigen, dass mit zunehmender Temperatur auch die Kristallinität der Oxidschicht zunimmt. Dies führt zur Erhöhung der Aktivierungsenergie (E_a) von 134 kJ/mol auf 389 kJ/mol. Als Ursache für die Oxidationsabnahme mit zunehmender Temperatur wird die Verlangsamung der Diffusion in dem kristallinen Oxid bzw. die Zunahme der Kristallinität angenommen. Weiterhin wurden in diesem Temperaturbereich Gasblasen sowie Krater, die durch die Explosion von Gasblasen entstehen, beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb von 1 200 °C bildet sich als kristallines Oxidationsprodukt Cristobalit (SiO₂) [UEN95, EBI73]. Die Kristallisation der a-

morphen SiO_2 -Schicht wird durch die Temperatur, die Oxidationsdauer und den Sauerstoffpartialdruck [GOT02] bestimmt [PEL98]. Nach einer Oxidationsdauer von 24 Stunden bildet sich Cristobalit auch bei 1 200 °C. Bei Verlängerung der Oxidationsdauer auf 720 Stunden (30 Tage) unter Sauerstoffatmosphäre erreicht die Oxidschicht eine Dicke von ca. 4 μm [HAS88]. Die Oxidschicht löst sich hier von dem Grundmaterial ab. Dies ist nach Hasagewa et al. [HAS88] auf die Hoch \leftrightarrow Tief-Umwandlung von Cristobalit bei 200 °C bis 270 °C [KIN98], die eine Volumenzunahme zur Folge hat, zurückzuführen. Ebi [EBI73] beobachtete in einem Temperaturbereich von 1 400 bis 1 600 °C, dass SiO_2 -Glas aufgrund niedriger Viskosität (10^{10} dPas) zu fließen beginnt. Diese Volumendiffusion wird auf die bei diesen Temperaturen geringere Keimbildungsgeschwindigkeit zurückgeführt. In CO - und CO_2 -Atmosphäre ist die Oxidationsrate geringer als in O_2 -Atmosphäre [KIL75]. Thermodynamischen Berechnung von Gulbransen et al. [GUL72] zufolge reagiert SiC bei 1 500 °C mit CO unter Bildung von SiO und C , unterhalb 1350 °C unter Bildung von C und CO_2 , während unterhalb von 1 250 °C von CO nicht mehr angegriffen wird [ERV58]. Oxidationsuntersuchungen an SiC haben ergeben, dass die Oxidationsrate mit zunehmender relativer Feuchte in der Umgebung auch zunimmt. Diese Zunahme wurde auf die Diffusion und Lösung von OH^- -Ionen durch den Oxidfilm auf der Oberfläche zurückgeführt [SIN76/I, SING76/II].

Innerhalb des Systems Si-O treten das SiO , das oberhalb von 1 180 °C stabil ist und das SiO_2 , das je nach herrschenden Bedingungen amorph oder kristallin vorliegt, auf [EBI73]. Alle Strukturen der SiO_2 -Modifikationen basieren auf SiO_4 -Tetraedern. Nach der Bildung einer kontinuierlichen SiO_2 -Schicht auf der SiC -Oberfläche wird die weitere Sauerstoffdiffusion hierdurch verlangsamt, sodass die Schichtwachstumsgeschwindigkeit abnimmt.

TiC bildet keine schützende Oxidschicht auf seiner Oberfläche. Unter gleichen Bedingungen erreicht die Oxidation von TiC den 1 500 bis 3 000-fachen Wert des SiC [ACC54, WEB56]. Die Oxidation verläuft in den Anfangsstadien nah-parabolisch [STE67] und bei weiterem Verlauf linear [STE67, WAT53, GOZ97]. Das Oxidationsverhalten von TiC hängt nach Reichle [REI72] von folgenden Punkten ab:

- Adsorption von O_2 und Dissoziation in 2O bzw. Adsorption von CO_2 und Dissoziation in CO und O ,
- Diffusion von Sauerstoff-, Titan- und Kohlenstoff durch die Oxidschicht,
- die Phasengrenzreaktionen an dem Carbidsubstrat,
- die Lösung von Sauerstoff im Carbide und die von Kohlenstoff im Oxid und
- die Bildung von CO und CO_2 im Oxid.

TiC zeigt sich schon bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,8 Pa unter 300 °C oxidationsfreudig [GOZ99]. Die Oxidation auf einem TiC -Kristall ist abhängig von der jeweiligen Fläche. Nach Belluci et al. [BEL02] bildet sich bei 815 °C auf der (111)-Fläche von TiC die (200)-Rutilfläche 1,7 mal schneller als auf der (110)-Fläche. Die Oxidationsprodukte auf TiC bestehen bei Temperaturen bis 450 °C aus Anatas (TiO_2) [STE67, MCD59], wobei sich bei Temperaturen ab 600 °C Anatas allmählich irreversibel in Rutil (TiO_2) umwandelt [STE67]. Oberhalb von 700 °C liegt Rutil als einzige Oxidphase vor [SHI01, MCD59]. Bei Temperaturen über 800 °C ist die Oxidationsrate dem Sauerstoffpartialdruck proportional [STE67]. Oberhalb von 900 °C ergibt sich ein leichter Anstieg der CO -Menge [NIK60]. Nach Stewart et al. beeinflusst die Orientierung von TiC -Kristallen die Oxidationsrate bei 1 000 °C nicht [STE67]. Reichle et al. [REI72] untersuchten die Oxidation von TiC -Einkristallen in O_2 -, O_2/Ar - und CO_2/CO -Gemischen zwischen 800 und 1 200 °C. Die Oxidschicht besteht in diesem Temperaturbereich nur aus Rutil [WEB56, REI72]. Unterhalb von 900 °C reichert sich der Kohlenstoff in der Rutilschicht in der Phasengrenze TiC/TiO_2 an [REI72]. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks führt zum Übergang vom parabolischen in ein lineares Zeitgesetz. Bei Temperaturen oberhalb von 1 000 °C ist die Oxidschicht porös und in mehrere Zonen strukturiert [REI72, SHI00]. Bei der Oxidation eines TiC -Einkristalls unter 1 500 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 0,08$ kPa erreicht

die Oxidschicht eine Dicke von mehr als 105 µm [SHI01]. Nach einer Schichtdicke von ca. 45-50 µm wurden schwache Peaks der Ti_3O_5 -Magnéli-Phase röntgenographisch nachgewiesen. Mit zunehmender Oxidschichtdicke in Richtung TiC nimmt die Intensität an Ti_3O_5 zu, wohingegen die Intensität von Rutil nach 105 µm vollständig verschwindet. Die bei 1 500 °C gebildete Oxidschicht kann in zwei unterschiedliche Zonen aufgeteilt werden. Die innere Zone (Zone 1), die unmittelbar auf TiC liegt, hat eine dichte Struktur mit wenigen Poren, während die äußere Zone (Zone 2) hohe Porosität und Risse zeigt. In der Zone 1 wird eine Kohlenstoffmenge von 23-25 at. % beobachtet, während Zone 2 eine Kohlenstoffmenge von 4-11 at. % enthält. Der elementare Kohlenstoff bildet sich während der Oxidation von TiC [SHI00, SHI01]. Der Einfluss der Gasatmosphäre auf die Bildung von Kohlenstoff in der Grenzfläche TiC/ TiO_2 wird im Kapitel 4 unter Einbezug auf die experimentellen Ergebnisse näher diskutiert.

Die Aktivierungsenergie (vgl. Gl. 2.4.13) liegt zwischen 193 kJ/mol [STE67] und 245 kJ/mol [BER63]. Oxide auf einem TiC-Korn können ausgenutzt werden um die Scherfestigkeit in der zu erniedrigen [CZI92].

Die Oxidation von TiB_2 unterscheidet sich von der des SiC und TiC grundsätzlich dadurch, dass die Oxidschicht aus zwei Phasen besteht. Nach Huang et al. [HUA02] bildet TiB_2 in Luft schon bei Raumtemperatur eine Oxidschicht aus TiO_2 . Untersuchungen in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 900 °C zeigen bei Sauerstoffpartialdrücken von 0,05 ppm bis 10 ppm die Bildung von TiBO_3 , wobei am Ende der Oxidation TiO_2 und B_2O_3 als Oxidationsprodukte vorliegen [KUL96] (Gl. 2.4.15-Gl. 2.4.16).



Nach Untersuchungen von Senda [SEN96] erreicht die Oxidation von TiB_2 bei 450 °C messbare Größen. Mit zunehmender Temperatur bei 490 °C wurde Anatas nachgewiesen, wobei ab 550°C die TiB_2 -Oxidation infolge einer oberflächenbenetzenden flüssigen Phase verringert wird. Aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes wird hier eine flüssige B_2O_3 -Phase verteilt auf der TiB_2 -Oberfläche angenommen. Bei Temperaturen von 600 °C konnte die Umwandlung von Anatas in Rutil beobachtet werden [SEN96]. Nach Koh [KOH01] herrscht bei 800 °C dieser Zustand infolge der Reaktionsgleichung Gl. 2.4.17:



B_2O_3 ist fest wenn $T < 450$ °C und flüssig wenn $T > 450$ °C

Nach Senda [SEN96] erfolgt die vollständige Umwandlung von Anatas in Rutil bei 800 °C. Nach einer Oxidationsdauer von 60 Minuten bei 800 °C beträgt die Oxidschichtdicke auf der TiB_2 -Oberfläche ca. 40 µm [LEE01]. Nach Erhöhung der Temperatur bei gleicher Oxidationsdauer wächst die Oxidschichtdicke bei 900 °C um 110 µm und bei 1 000 °C um 300 µm. Ab 800 °C fängt das flüssige B_2O_3 an aus dem System in die Gasphase überzugehen. Hier nimmt die Viskosität von B_2O_3 ab und liegt tröpfchenförmig verteilt zwischen den Rutil-Kristallen vor [MUE59]. Ab ca. 1 000 °C verdampft B_2O_3 allmählich aus der Oberfläche, sodass eine poröse Oxidschicht aus Rutil zurückbleibt [LEE01, KOH01]. Das Oxidationsverhalten ist bis 1 000 °C parabolisch, während bei höheren Temperaturen lineares Verhalten beobachtet wird [SEN96, TAM93]. Senda [SEN96] konnte oberhalb von 1 000 °C die Bildung von TiBO_3 nachweisen.

Der Hauptverschleißmechanismus bei SiC-, TiC- und TiB₂-Werkstoffen und deren Verbunden ist Tribooxidation. Da die tribologische Beanspruchung ein dynamischer Prozess ist, besteht kein thermodynamisches Gleichgewicht. Dies verhindert eine exakte thermodynamische Voraussage der in der tribologischen Grenzfläche ablaufenden Reaktionen. Das statische Oxidationsverhalten der einzelnen Phasen im Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ mit zunehmender Temperatur kann bei der Interpretation der Bildungsmechanismen der oxidischen Schicht nützlich sein.

2.4.4 Grenzflächendynamik eines festen Stoffes im Drei-Körper-System

Nach Überlegungen [GOD74] und Untersuchungen [PLA77] über Reibung und Verschleiß wies Godet darauf hin, dass die tribologischen Grenzflächen nicht nur aus Rauheitskontakten von zwei Körpern bestehen, sondern eine davon abweichende Zusammensetzung besitzen. Die Grenzfläche kann aus einer „third body“ bestehen, der sich aus z.B. einem Ölfilm, einer Schicht oder den entstandenen Verschleißpartikeln zusammensetzt [GOD80]. Die Aufgaben des festen Zwischenstoffes (third body) unter tribologischer Beanspruchung sind hauptsächlich:

- Kraftübertragung
- Einstellung der Geschwindigkeit („velocity accommodation“)
- Trennung von Grund- und Gegenkörper

Die Kraftübertragung zwischen Grund- und Gegenkörper ist von den Eigenschaften des Zwischenstoffes und den Kraftübertragungsmechanismen abhängig [GOD84]. Der Zwischenstoff stellt auch die Geschwindigkeit zwischen dem Grund- und Gegenkörper ein (velocity accommodation). Die Bestimmung der Geschwindigkeit unter tribologischer Beanspruchung mit einem festen Zwischenstoff wurde von Godet in fünf Stoffbereiche unterteilt (Bild 2.4.5) [GOD90].

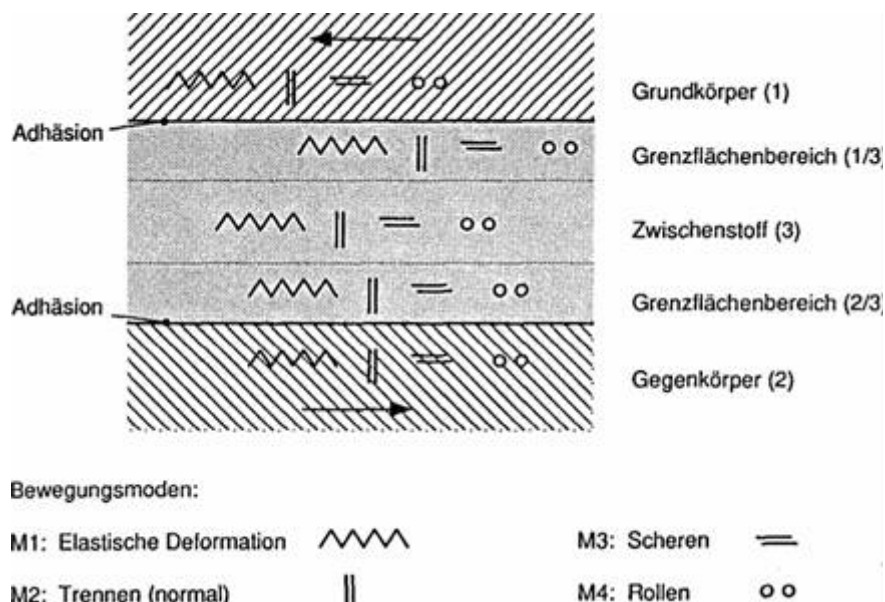


Bild 2.4.5: Modell zur Grenzflächendynamik eines festen Stoffes im tribologischen Drei-Körper-System und Mechanismen von „velocity accommodation“ nach Godet [GOD90]

Bei einer tangentialen Relativbewegung zwischen Grund- und Gegenkörper verschieben sich die Stoffbereiche relativ zueinander. Diese bestehen im wesentlichen aus den folgenden vier verschiedenen Bewegungstypen (Bewegungsmodi):

- M1 : Elastische Deformation
- M2 : Trennung normal zur Bewegungsrichtung
- M3 : Scheren parallel zur Bewegungsrichtung
- M4 : Rollbewegung

Damit ergeben sich insgesamt zwanzig Möglichkeiten für die geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismen. Die Dominanz des jeweiligen Mechanismus unter tribologischer Beanspruchung hängt von den Eigenschaften des jeweiligen Zwischenstoffes ab. Die Wechselwirkung dieser Mechanismen untereinander entscheidet über die Grenzen der Belastbarkeit des Zwischenstoffes.

Die Trennung von Grund- und Gegenkörper kontrolliert ihren Verschleiß, die durch eine Zirkulation des Zwischenstoffes in der Grenzfläche reguliert wird. Die Trennung erfolgt durch den Zwischenstoff, der durch „neue“ Partikel des verschleißenden Grund- und/oder Gegenkörpers innere Fließbewegungen und Recyceln oder endgültiges Verlassen der Kontaktstelle seine Existenz sichert [BER96]. Bei einer ideal glatten Oberfläche geht die Schmierfilmdicke theoretisch mit Zunahme der Gleitgeschwindigkeit gegen Null [PIG93].

3 Experimenteller Teil

3.1 Werkstoffcharakterisierung

In dieser Arbeit wurden an selbst hergestellten Partikelverbundwerkstoffen im quasiternären Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ die tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Herstellung von Werkstoffen aus dem quasibinären Randsystem TiC-TiB₂ war aus herstellungstechnischen Gründen nicht möglich [YAR03]. Nach Bestimmung der chemischen sowie physikalischen Eigenschaften wurden die tribologischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe unter oszillierender Gleitbewegung und kontinuierlicher Gleitbewegung charakterisiert. Alle Experimente wurden unter der Pin-on-disk-Testkonfiguration durchgeführt. Bei den verschiedenen Prüfarten wurden teilweise unterschiedliche Prüfbedingungen eingestellt, so dass sich die Ergebnisse im Sinne eines „wear mapping“ ergänzen. Aufgrund der gerätebedingten Probengeometrie erfolgten Versuche überwiegend mit der Schwingungsverschleißmethode. Die Tribopaarungen SSiC/100 (S100 = SSiC) und SSiC/S50 (S50 = SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol %) wurden dagegen auch unter Gleitverschleißbedingungen untersucht. SiC-reiche Zusammensetzungen bzw. z.T. SiC-TiB₂-Verbundwerkstoffe konnten unter Drucklos- bzw. Gasdrucksinterbedingungen nicht dicht gesintert werden. Ausgesuchte Proben aus diesem Zusammensetzungsbereich wurden unter SPS (Spark-Plasma-Sintering)-Bedingungen hergestellt. Die tribologischen Ergebnisse dieser Proben sind getrennt dargestellt, da sie ein unterschiedliches Gefüge aufweisen. Aufgrund der lokalen Gefügeunterschiede innerhalb einer Probe wurden hier die Versuche z.T. in beiden Bereichen durchgeführt. Bild 3.1.1 gibt eine Gesamtübersicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen im Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂. Die Ausgangsstoffe bzw. die Verbundwerkstoffe sind mit ihren mechanischen und physikalischen Eigenschaften in Tabelle 3.1.1 aufgelistet.

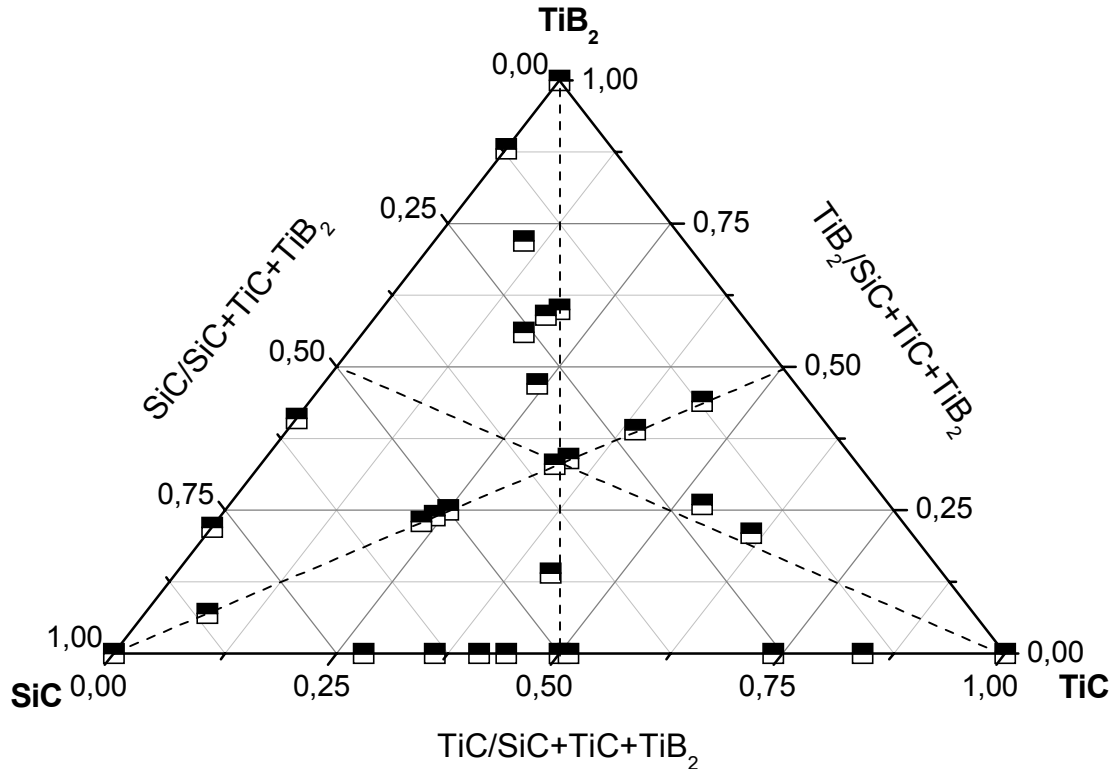


Bild 3.1.1: Das quasiternäre Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ mit Zusammensetzung der Proben zur Charakterisierung der chemischen, physikalischen und tribologischen Eigenschaften

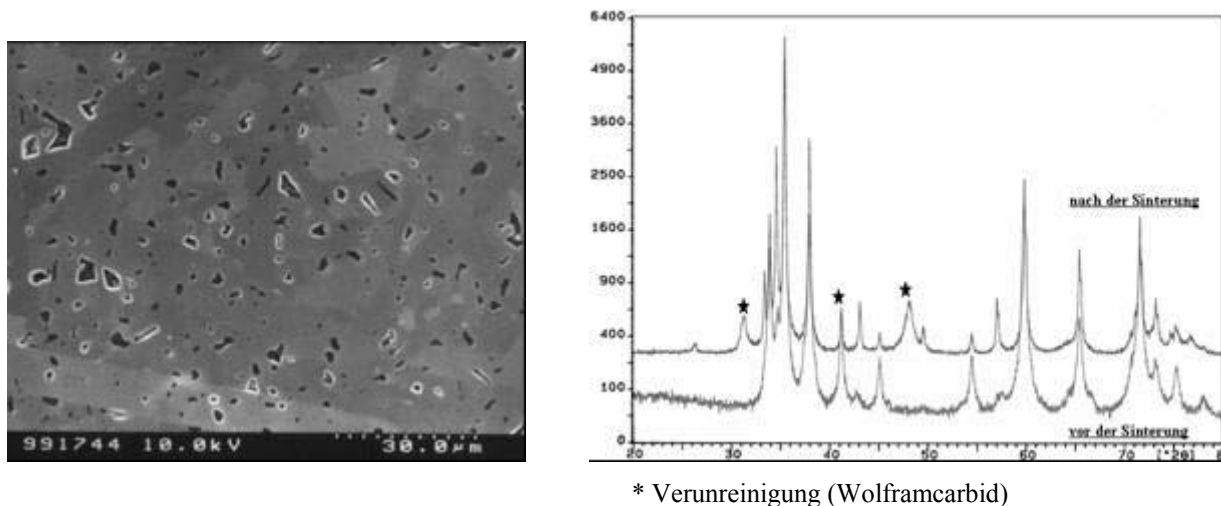
Tabelle 3.1.1: Ausgangsstoffe mit ihren mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften

Eigenschaften	ρ [g/cm ³]	$T_{\text{Smp.}}$ [K]	Porosität [%]	Kristall-Klasse	α (RT-1000 °C) [10 ⁻⁶ /K]	Λ (bei RT) [W/m·K]	E [GPa]	δ_{4B} [MPa]	K_{IC} [MPa·m ^{1/2}]	Hv [GPa]	ν	Verunreinigung (Ausgangspulver vor Sintern) ² [Gew.%]
Ausgangsstoffe												
S100 (S100 = SSiC (UF 15 Premix))	3,1545 ± 0,0011 ¹²	3103 ¹ (T_{dis})	<3	hexagonal /rhomb.	4 ¹¹ -5,12 ¹	110 ⁴ - 114 ²	374,4	341,37	3,45	30 ¹ -32 ² 11417; *st = 418 (HM [N/mm ²])	0,14 ¹ - 0,16 ⁷	O = 1,5; Al = 0,03 Ca = 0,01; Fe = 0,05
TiC (CAS)	4,8285 ± 0,0008 ¹²	3290 ¹	n.b.	kubisch	7,4 ⁵ -7,95 ¹	17,2 ¹ - 29 ⁵	440 ³ -494 ¹	500 ¹	2,0 ¹ -3,8 ⁷	30 ¹	0,19 ¹	C _{frei} = 0,4; O = 1,0 N = 0,007
TiB ₂ (Grade F)	4,3566 ± 0,002 ¹²	3193 ¹	n.b.	hexagonal	4,6 ¹ -8,65 ⁵	24 ¹ -27 ⁵	541 ¹ -554 ⁸	450 ¹	5,4 ⁸ -6,4 ¹	24,4 ⁸ -25,5 ¹	0,11 ¹	C = 0,5; O = 1,5 N = 0,7; Fe = 0,3
SiC-Kugel (Ekasic D)	3,1 ¹⁶	3103 ¹ (T_{dis})	n.b.	hexagonal /rhomb.	4-5,8 ¹⁶	110 ¹⁶	410 ¹⁶	410 ¹⁶	3,2 ¹⁶ -4,6 ¹⁵	2700 ¹⁶ (Knoop)	0,17 ¹⁶	
α -Al ₂ O ₃ -Kugel	3,9	2327 ¹⁵	n.b.	rhomb.	8,5 ¹⁵	30 ¹⁵	370 ¹⁵	400 ¹⁵	4 ¹⁵	1365-2085 ¹⁵	0,22 ¹⁵	
50SiC-50TiC (HP) ³ (50:50 Gew. %)	-	-	n.b.	-	5,7 ³	n.b.	456 ³	600 ³	5,4 ³	1700-3100 ³ (HV0,2)	n.b.	
SiC-TiB ₂ (Hexol. ST) (84:16 Vol. %)	3,3 ⁹	-	n.b.	-	4 ⁹	93 ⁹	427 ⁹	448 ⁹	8,0 ⁹	2600 ³ (HV0,2)	0,15 ⁹	
T44 (SiC-TiC) (56:44 mol %)	3,9	-	<1	-	-	n.b.	430,6 st = 2,4	434,3 st = 36,3	5,19 st = 0,4	12859 ; st = 2032 (HM [N/mm ²])		
TC61 (SiC-TiC-TiB ₂) (17:61:22 mol %)	4,4	-	<1	-	-	n.b.	474,6 st = 15,1	409,5 st = 52,2	4,56 st = 0,3	7153 ; st = 1539 (HM [N/mm ²])		
S22 (SiC-TiC-TiB ₂) (22:39:39 mol %)	4,3	-	<1	-	-	n.b.	474,6 st = 2,2	477,1 st = 41,7	5,54 st = 0,3	11957 ; st = 1192 (HM [N/mm ²])		
TB56 (SiC-TiC-TiB ₂) (26:18:56 mol %)	4,2	-	<1	-	-	n.b.	476,9 st = 1,4	577,7 st = 98	7,1 st = 1,3	12055 ; st = 2459 (HM [N/mm ²])		
S32 (SiC-TiC-TiB ₂) (32:34:34 mol %)	4,2	-	<2	-	-	n.b.	443,4 st = 4	283,9 st = 158,1	4,45 st = 0,3	9121 ; st = 1867 (HM [N/mm ²])		
S50 (SiC-TiC-TiB ₂) (50:25:25 mol %)	3,9	-	<2	-	6,57	91	468,5 st = 2,8	439,90 st = 29,8	5,61 st = 0,1	13911 ; st = 488 (HM [N/mm ²])	0,16	

* st = Standardabweichung; ¹ [WEI97], ² (Herstellerangaben H.C. Starck), ³ [SKO95], ⁴ [MUN97], ⁵ [DOA88], ⁶ [PAU68], ⁷ [KRI90], ⁸ [SAL83],
⁹ (Herstellerangaben Carborundum), ¹⁰ s. Kap. 3.1.2, ¹¹ [WOY93], ¹² [YAR03], ¹³ [CHE78], ¹⁴ [TAM93], ¹⁵ [MAT03], ¹⁶ (Herstellerangaben ESK Kempten)

3.1.1 Chemische Zusammensetzung und Gefüge

Die Variation der Additivzusammensetzung, das gezielte Einbringen von Komponenten [ZIE96] oder eine unterschiedliche Gefügeausbildung [ZIM00, WAN95] können die tribologischen Eigenschaften monolithischer SiC-Keramiken entscheidend beeinflussen. Dies bestätigt die Bedeutung des gewählten Herstellungsprozesses für ihre späteren tribologischen Eigenschaften. Die hier untersuchten Werkstoffe wurden drucklos bzw. unter einem Gasdruck gesintert. Ausgesuchte Proben wurden mittels SPS (Spark-Plasma-Sintering)-Methode hergestellt. Die detaillierten Ergebnisse zum Verfahrensablauf für die Herstellung der Probekörper im Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂ sind nicht Gegenstand dieser Arbeit, können jedoch dem Bericht des Forschungsprojektes, in dessen Rahmen diese Arbeit angefertigt wurde, entnommen werden [YAR03]. Im Folgenden sind REM-Gefügebildnahmen der Ausgangsstoffe nach dem Polieren für die tribologische Untersuchung zu sehen. Bild 3.1.2 zeigt das Gefügebild und eine Röntgenphasenanalyse vor und nach der Sinterung von S100.

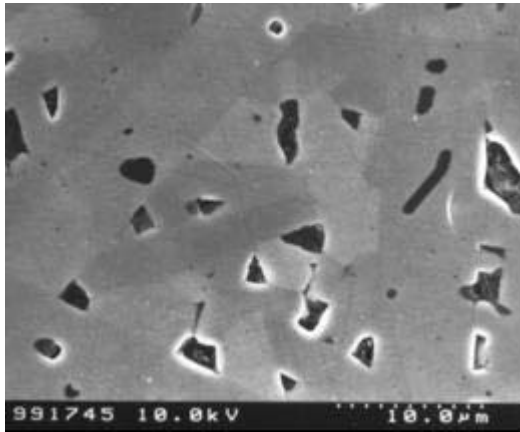


a) Gefügebild

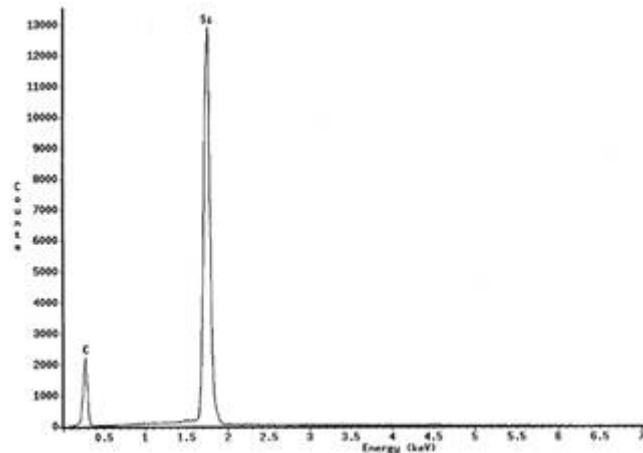
b) Röntgenphasenanalyse

Bild 3.1.2: REM-Aufnahme vom S100-Gefüge (S100 = SiC) (a) und die entsprechende Röntgenphasenanalyse vor und nach der Sinterung (b)

Das Gefügebild der monolithischen S100-Keramik zeigt plattenförmige Kristalle mit über 20 µm Länge und einer Dicke von bis zu 5 µm. Die einzelnen Körner sind miteinander verzahnt. Nach Entgasung liegt im Gefüge Rest-Kohlenstoff in Form von länglichen Graphitkristallen vor. Die Porenränder sind durch die Aufladung mit freien Elektronen während der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgehellte. Die unterschiedlichen Graustufen der SiC-Kristalle im Gefüge sind auf die Polytypieeigenschaft von α -SiC zurückzuführen. Die Röntgenphasenanalyse von S100 zeigt den Phasenübergang während der Sinterung von der kubischen Tieftemperaturmodifikation β -SiC in die Hochtemperaturmodifikation α -SiC. Die Hochtemperaturmodifikation α -SiC besteht aus hexagonalen und rhomboedrischen Phasenbestandteilen (Polytypie). Die mit einem Stern gekennzeichneten Peaks gehören dem hexagonalen Wolframcarbid an, das aus den zur Zerkleinerung der Sinterkörper verwendeten WC-Mahlkugeln in der Vibrationsschwingmühle stammt und sind damit Artefakte. Bild 3.1.3 zeigt eine Vergrößerung des Gefügebildes von S100 mit entsprechender EXD-Analyse (Energiedispersive Röntgenspektroskopie).



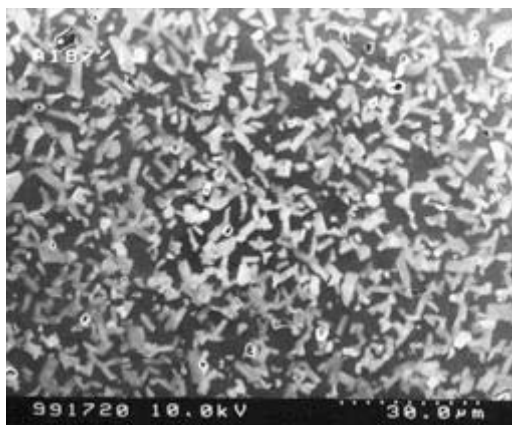
a) Gefügebild von S100



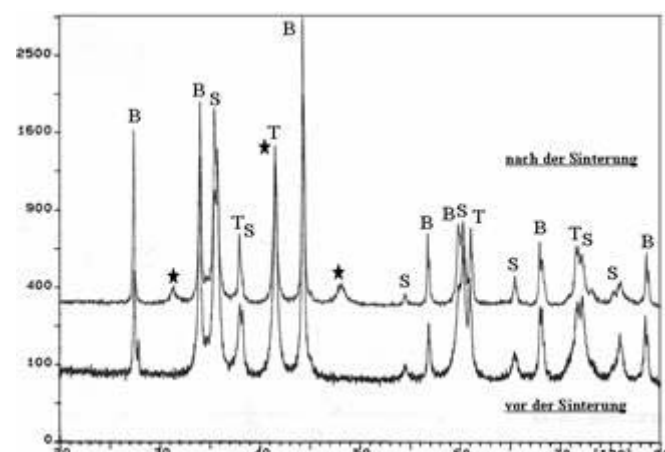
b) EDX-Analyse eines SiC-Kornes

Bild 3.1.3: Gefügebild von S100 mit Poren und Restkohlenstoff in Form von Graphit (a) und die zugehörige EDX-Analyse eines SiC-Kornes (b)

Aus messtechnischen Gründen wurden für einige Voruntersuchungen S54 ($S54 = \text{SiC-TiC-TiB}_2$; 54:23:23 mol %) verwendet. Die Zusammensetzung S54 ist mit der Zusammensetzung S50 ($S50 = \text{SiC-TiC-TiB}_2$; 50:25:25 mol %) (vgl. Kapitel 3.3 und 3.4) vergleichbar. Die Abweichung bei dieser Zusammensetzung stammt lediglich aus dem Herstellungsprozess des jeweiligen Versatzes. Nähere Informationen können aus [YAR03] entnommen werden. Im nahezu porenfreien Gefüge von S54 (Bild 3.1.4a und Bild 3.1.5a) sind die lang gestreckten Körner mit einer Korngröße um 5 μm auffallend. Im Vergleich zu S100 liegt hier ein feinkristallines Gefüge vor. Die einzelnen Phasen sind homogen verteilt. Die röntgenographische Untersuchung belegt, dass das Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB_2 während der Sinterung ein inertes Verhalten zeigt. Röntgenphasenanalysen an beiden Probekörpern vor und nach dem Sintern zeigen außer der Phasenumwandlung von $\text{SiC } \beta$ (kubisch) $\rightarrow \alpha$ (hexagonal/rhomboedrisch) keine Phasenumwandlungen oder -neubildungen. Bild 3.1.4 zeigt das Gefügebild und die Röntgenphasenanalyse vor und nach der Sinterung von S54.



a) Gefügebild von S54

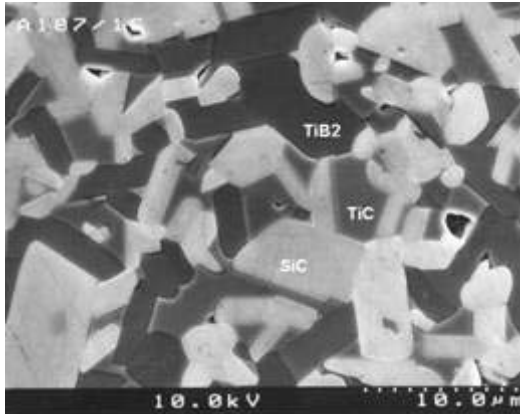


* Verunreinigung (Wolframcarbid)

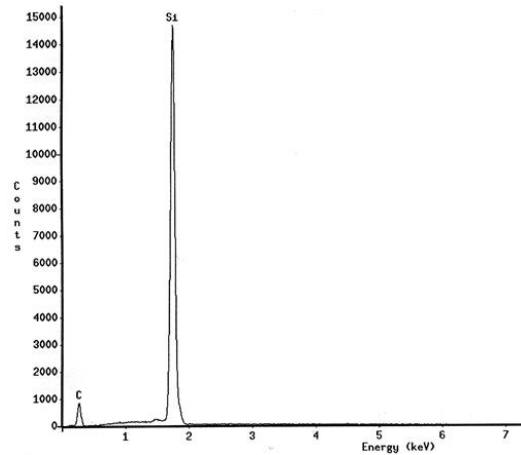
b) Röntgenphasenanalyse von S54

Bild 3.1.4: REM-Aufnahme von S54 (a) und die zugehörige XRD-Phasenanalyse vor und nach der Sinterung (b) (S = SiC; T = TiC; B = TiB_2)

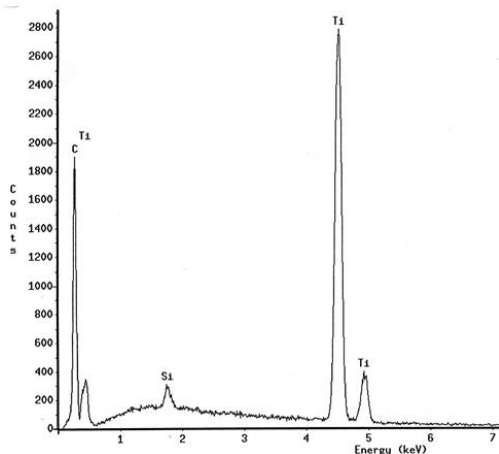
Die einzelnen Körner im Gefüge des S54-Partikelverbundwerkstoffes wurden mittels energie-dispersive Röntgenspektroskopie im REM identifiziert (Bild 3.1.5) und sind in Bild 3.1.5a entsprechend beschriftet. Man erkennt deutlich die drei Phasen: SiC (hell), TiC (mittelgrau) und TiB₂ (dunkel). SiC- und TiB₂-Kristalle sind mit eigenem Habitus kristallisiert. TiC liegt ohne die Bildung eigener Kornform dazwischen und bildet hier die Zwickelphase.



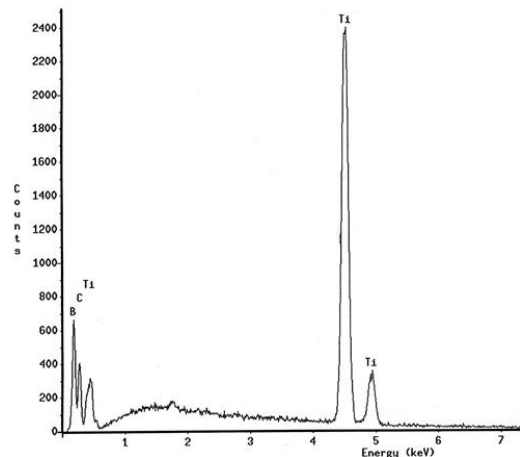
a) Gefügebild von S54
(nomineller Vergrößerung: 5 000 fach)



b) EDX-Analyse eines SiC-Korns



c) EDX-Analyse eines TiC-Korns



d) EDX-Analyse eines TiB₂-Korns

Bild 3.1.5: REM-Gefügebild von S54 (a) und die entsprechende EDX-Analyse der einzelnen Phasen SiC (b), TiC (c) und TiB₂ (d)

Der Einfluss des Gefüges auf die tribologischen Eigenschaften wurde am Verbundwerkstoff S54 untersucht. Hier wurde nach der Sinterung das Kornwachstum nach 5 Stunden Auslagerung bei 1900 °C beobachtet. Das Gefügebild (Bild 3.1.6) zeigt größere Körner. Dabei liegt die mittlere Korngröße um 8 µm.

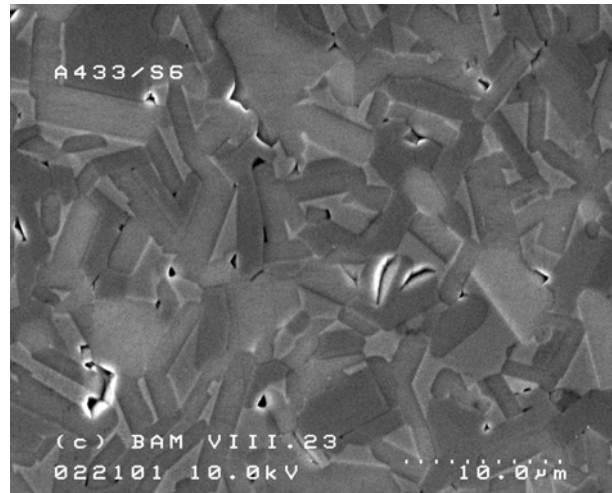


Bild 3.1.6: REM-Gefügeaufnahme vom Versatz S54 nach 5 h Auslagerung bei 1900 °C (vgl. Triboversuche Kapitel 3.3.4)

Folgende REM-Aufnahmen (Bild 3.1.7 bis Bild 3.1.11) geben einen Eindruck über das Gefüge bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Probekörper im Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂.

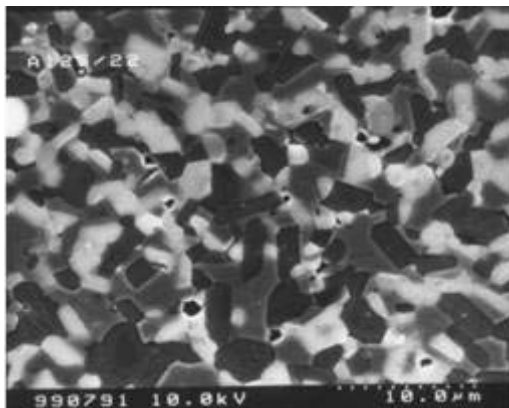


Bild 3.1.7: Gefüge von S34
(SiC-TiC-TiB₂; 21:53:26 mol %)

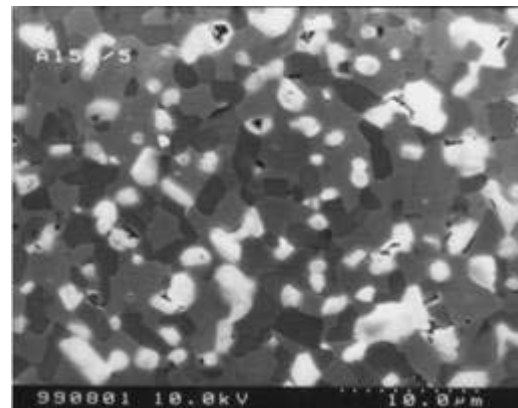


Bild 3.1.8: Gefüge von TC53
(SiC-TiC-TiB₂; 34:33:33 mol %)

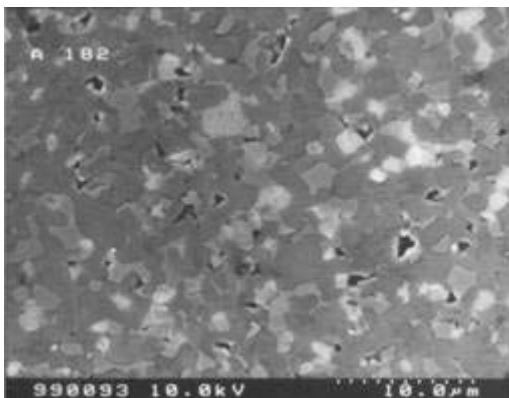


Bild 3.1.9: Gefüge von TB60
(SiC-TiC-TiB₂; 20:20:60 mol %)

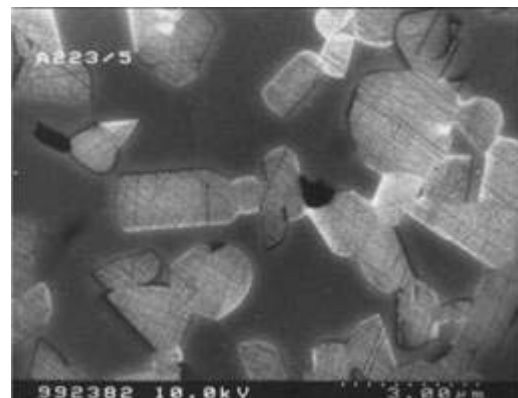
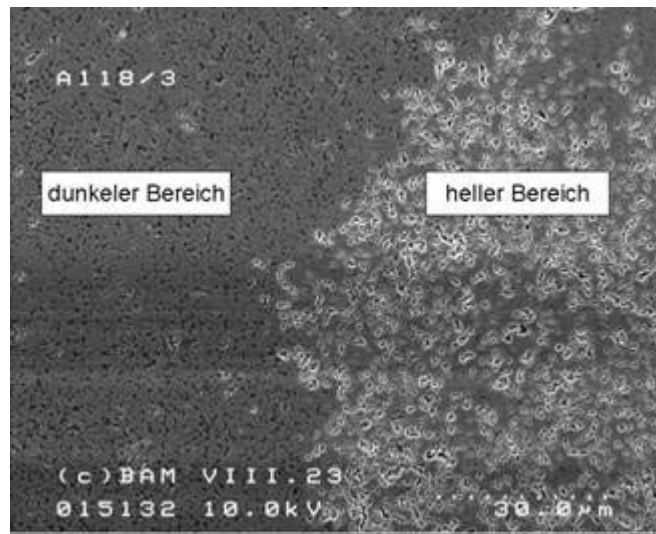


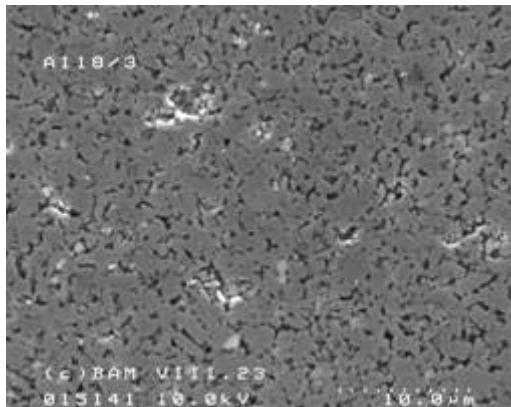
Bild 3.1.10: Gefüge von T50
(SiC-TiC; 50:50 mol %)

Bei den mittels SPS hergestellten Proben konnten im Gefüge teilweise zwei Bereiche mit unterschiedlicher Porosität festgestellt werden (Bild 3.1.11). Der innere Bereich der Proben war we-

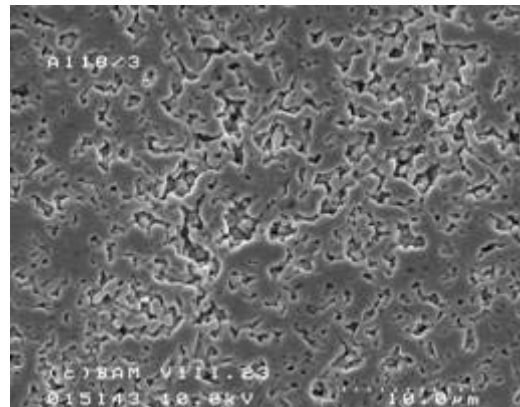
niger porös als der zum Randbereich hin. In diesem Fall wurde an beiden Bereichen ein tribologischer Versuch durchgeführt (Kapitel 3.3.3).



a) REM-Übersichtsaufnahme der SPS-gesinterten Probe B88_{SPS}



b) Dunkler Bereich



c) Heller Bereich

Bild 3.1.11: REM- Übersichtsaufnahme der mit SPS gesinterten Probe B88_{SPS} (SiC-TiB₂; 12:88 mol %) (a) mit dunklem (innen) (b) und hellem Bereich (außen) (c) im Gefüge

3.1.2 Oberflächenbeschaffenheit

Die Oberflächenrauheit ist ein Merkmal des Fertigungsverfahrens und stellt eine zufällige Verteilung von Rauheitstälern und -hügeln dar. Sie wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy AFM) und Tastschnittmessung ermittelt. AFM ist ein Abbildungsverfahren mit hoher Ortsauflösung. Hierbei wird die Probenoberfläche mittels einer feinen Tastspitze (Tip), die an einem einseitig eingespannten Kraftmessbalken (Cantilever) befestigt ist, mit Hilfe von piezoelektrischen Stallelementen in geringem Abstand zur Probenoberfläche unter definierten Kraftwechselwirkungsbedingungen abgerastert. Dies ermöglicht Informationen über die Topographie der Oberfläche zu erhalten. In dieser Arbeit wurde die Oberflächentopographie der Ausgangsstoffe nach dem Polieren mit einem Si₃N₄-Cantilever im Topometrix AFM aufgenommen.

Die optimale Oberflächenrauheit von Grund- und Gegenkörper stellt sich während der tribologischen Beanspruchung ein. Eine zu geringe Rauhtiefe der Ausgangsprobe begünstigt einen Partikelabtrag durch Adhäsion und/oder eine Schichtenbildung durch tribochemische Reaktionen mit zunehmender Rauheit. Eine große Rauhtiefe, die nach dem Einlaufvorgang nicht durch plastisch deformierte Teilchen geschlossen wird, begünstigt den Partikelabtrag durch Abrasion. Die hohen und spitzen Erhebungen werden geglättet.

Folgende AFM-Aufnahmen (Bild 3.1.12 und Bild 3.1.13) zeigen repräsentativ die Oberflächenbeschaffenheit auf den Planflächen von S100 und S50 mit den entsprechenden Rauheitskennwerten.

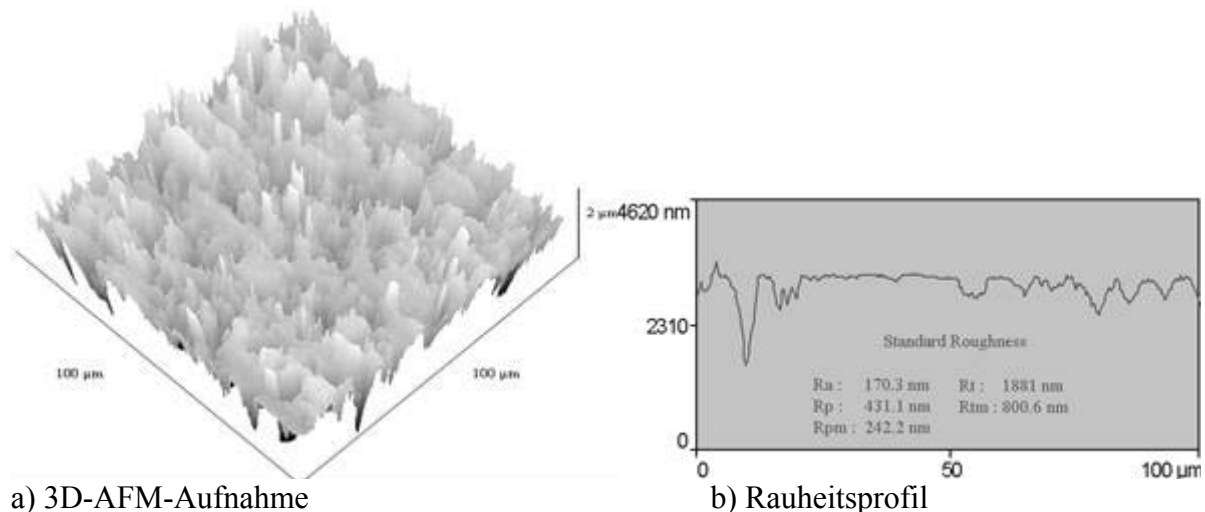


Bild 3.1.12: 3D-Darstellung (a) und Topographie (b) vom polierten S100 mittels AFM

Die Messergebnisse zeigen mit $R_a = 90,26$ nm relativ niedrigeren Mittenrauwert (R_a) für den S50-Verbundwerkstoff im Vergleich zu SSiC mit $R_a = 170,3$ nm.

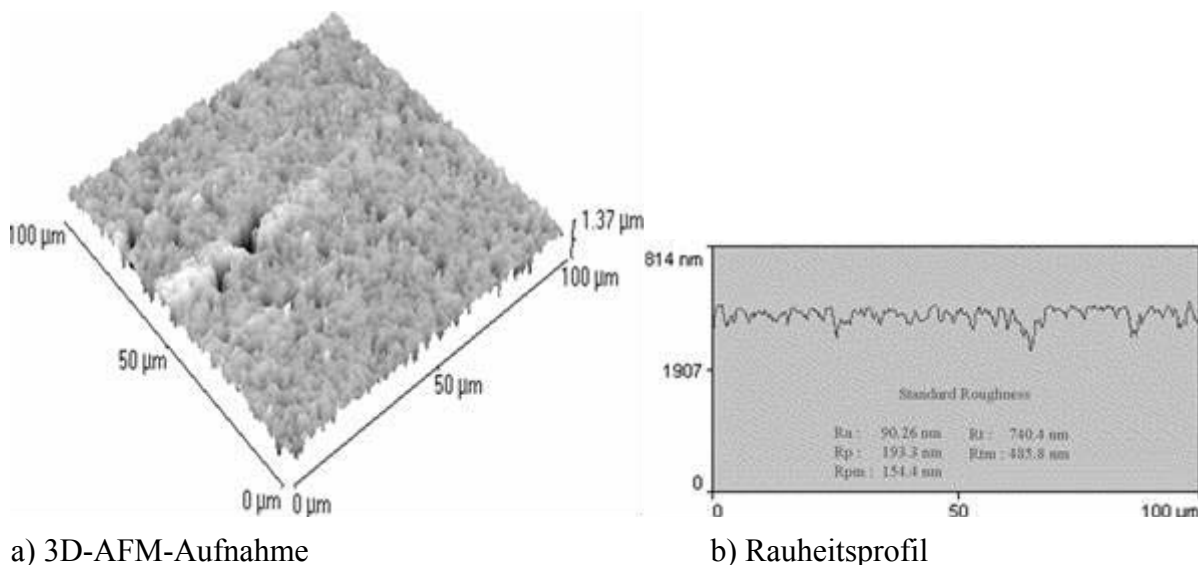


Bild 3.1.13: 3D-Darstellung (a) und Topographie (b) vom polierten S50 mittels AFM

Die Oberflächenrauheit auf der rotierenden und sowie auf der Wölbung der stationären Triboscheibe wurde mittels eines Tastschnittmessgerätes (Typ: Hommel Tester T20-S) mit einem Tastspitzenradius von 5 μm nach DIN 4768 und DIN 4776 ermittelt. Die

Tabelle 3.1.2 gibt die arithmetischen Mittelwerte der Oberflächenrauheit der Wölbung der stationären S100-Triboscheiben wieder.

Tabelle 3.1.2: Ergebnisse der Oberflächenrauheitsmessung der Wölbung der stationären S100-Triboscheibe (pin) mittels Tastschnittmessgerät

Werkstoff	Messdaten	R_a	R_z	R_{pk}	R_{vk}
		[μm]	[μm]	[μm]	[μm]
S100	Mittelwert	0,510	3,490	0,503	0,796
	Standardabw.	0,016	0,028	0,025	0,123

3.1.3 Mechanische Eigenschaften

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten mechanischen Eigenschaften wurden in die Tabelle 3.1.1 eingetragen. Durch die Verstärkung von SiC mit TiC- und TiB_2 -Partikeln wurde eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu monolithischem SSiC beobachtet. Bild 3.1.14 zeigt die ausgesuchten Zusammensetzungen für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften im Stoffsystem SiC-TiC- TiB_2 .

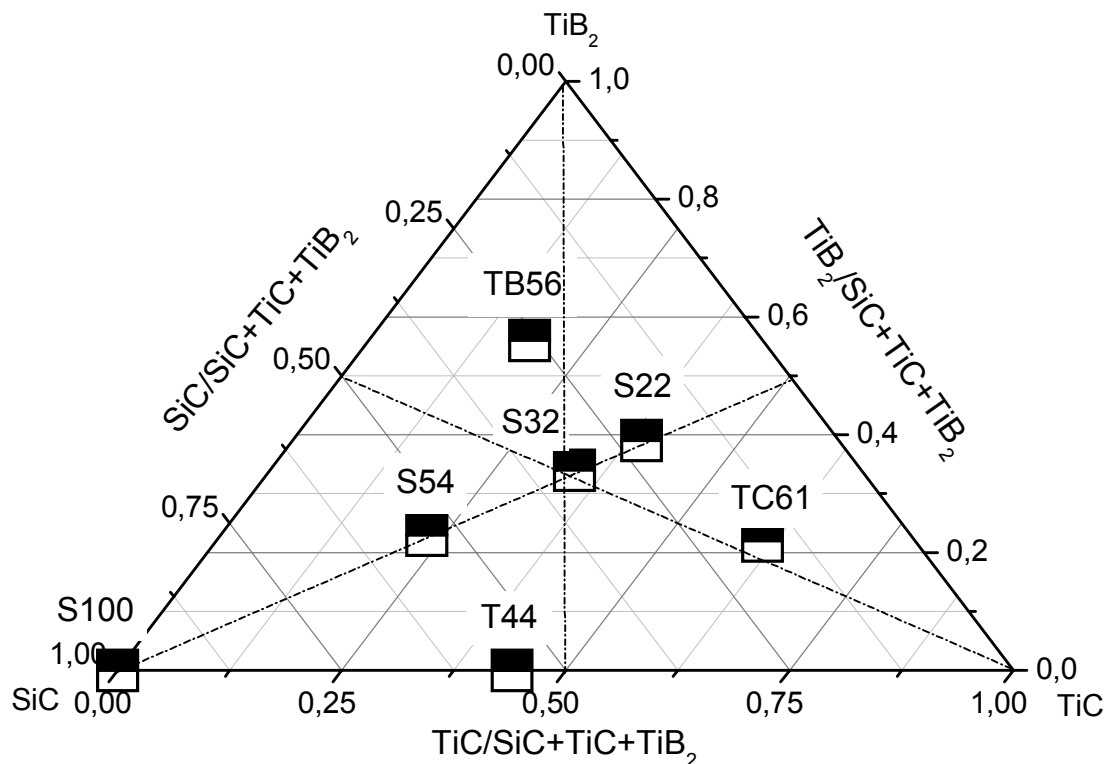


Bild 3.1.14: Ausgesuchte Zusammensetzungen für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit; Elastizitätsmodul; Bruchzähigkeit; Härte) verwendeten Biegestäbchen wurden nach DIN 51 109 und DIN 51 110 aus einer gesinterten Platte entnommen. Die erzielten Ergebnisse zeigen zum Teil hohe Werte

ihrer Standardabweichung. Dies ist auf den Herstellungsprozess der Probekörper zurückzuführen. Bild 3.1.15 zeigt schematisch eine solche Platte mit Position der nummerierten Stäbchen.

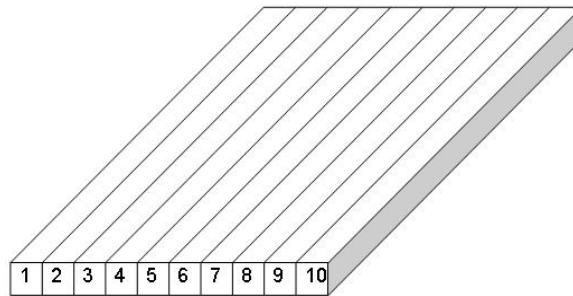


Bild 3.1.15: Platte zum Herausnehmen der Probekörper mit entsprechender Beschriftung der Probennummer

Die Bestimmung des E-Moduls durch die Ultraschallmethode an den Stäbchen zeigt kleinere Werte für die Stäbchen aus dem Randbereich der Platte, während an den Stäbchen aus dem mittleren Bereich der Probe höhere Werte erzielt wurden (Bild 3.1.16). Als Konsequenz hieraus steigt die Standardabweichung der erzielten Messwerte. Die Verteilung der Ergebnisse ist auf die Herstellungsbedingung insbesondere auf die Presstechnik zurückzuführen [YAR03].

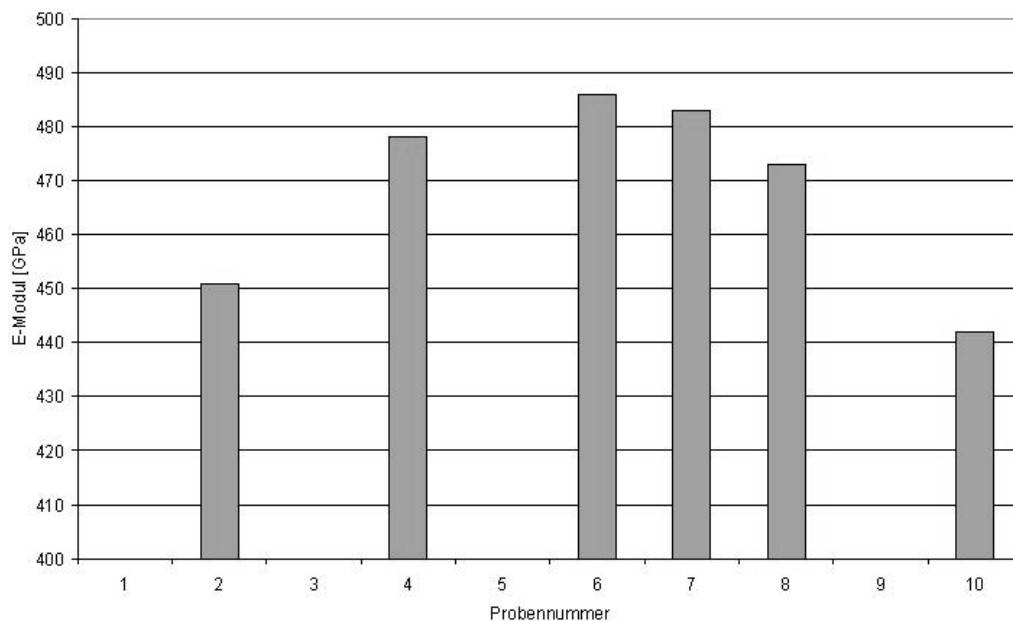
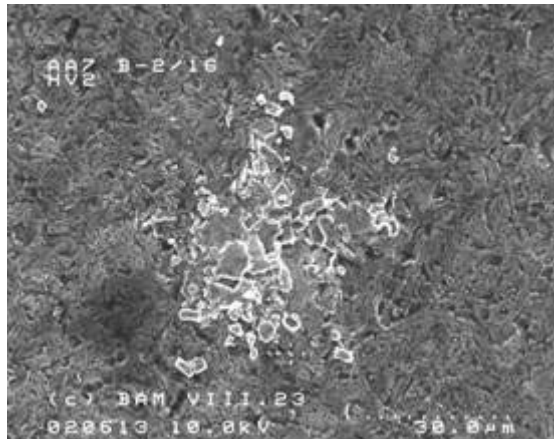
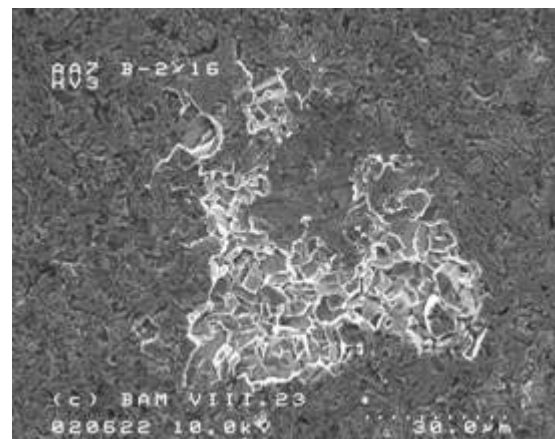


Bild 3.1.16: Verteilung des E-Moduls in Abhängigkeit von der Probenposition in der Platte (vgl. Bild 3.1.15) am Versatz S32 (S32 = SiC-TiC-TiB₂; 32:34:34 mol %)

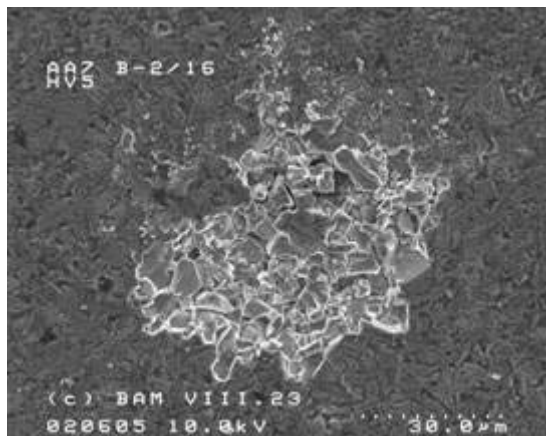
Weiterhin wurde die Härte von diesen Werkstoffen ermittelt. Das Ablesen der Vickerseindrücke innerhalb einer Messreihe von HV2 bis HV10 war schwer erkennbar. Bild 3.1.17a bis d zeigen Vickerseindrücke auf S32.



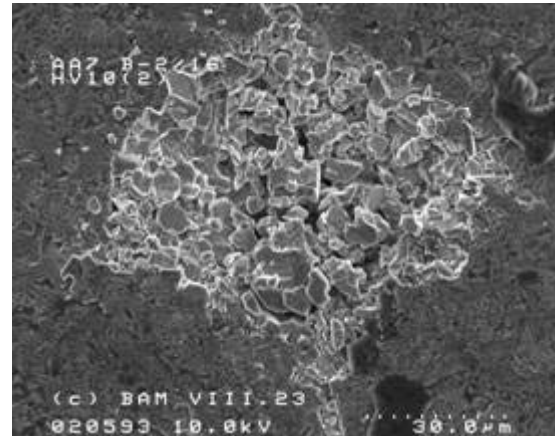
a) HV2 (19,62 N)



b) HV3 (29,43 N)



c) HV5 (50 N)



d) HV10 (98,1 N)

Bild 3.1.17: Vickersindrücke von HV2 (a), HV3 (b), HV5 (c) und HV10 (d) auf S32

Die Härte wurde als Martens Härte mittels instrumentierter Eindringprüfung nach ISO / DIS 14577 bestimmt. Dazu wurde ein Prüfgerät Z005 der Fa. Zwick mit Härtemesskopf 200 N Klasse 1 und einer Wegauflösung von 20 nm benutzt. Bei dieser Messmethode werden, während der Eindringung der Vickerspyramide in den Werkstoff, die Eindringkraft und die Eindringtiefe als Funktion der Zeit simultan aufgenommen [ULL98, CEN01, ULL02]. Die Messung wurde an feingeschliffenen Proben durchgeführt. Die Prüfparameter für die Härtemessung sind in Tabelle 3.1.3 aufgelistet.

Tabelle 3.1.3: Prüfparameter bei der instrumentierten Eindringprüfung nach ISO / DIS 14577

Belastungsgeschwindigkeit [mm/min]	0,06
Entlastungsgeschwindigkeit [mm/min]	0,12
Belastungspunkt (F_{\max}) [N]	100
Wartezeit am Belastungspunkt [s]	20
Empfindlichkeit für Erkennung des Berührungspunktes [N]	0,05
Geschwindigkeit Berührungspunkt [mm/min]	0,06
E-Modul der Vickerspyramide [GPa]	1000
Poisson-Zahl (ν) der Vickerspyramide	0,3

Die Martens Härte (früher Universalhärte) (HM) wird aus dem Zusammenhang der Steigung der Kurve mit dem Anstieg der Kurve (HM_s) (siehe z. B. Bild 3.1.18a) der Probe berechnet (Gl. 3.1.1). HM schließt den plastischen (vertikale Deformation) und den elastischen Teil des Härte-eindrucks ein.

$$HM(V) = \frac{F_{\max}}{26,43 \cdot h_{\max}^2} \quad \text{Gl. 3.1.1}$$

Die Martens Härte kann basierend auf der Steigung (S) der Kurve von Quadratwurzel-Kraft gegen die Versetzung abgeschätzt werden (Gl. 3.1.2-Gl. 3.1.3).

$$HM_s = \frac{\left(\frac{d\sqrt{F}}{dh} \right)^2}{26,43} \quad \text{Gl. 3.1.2}$$

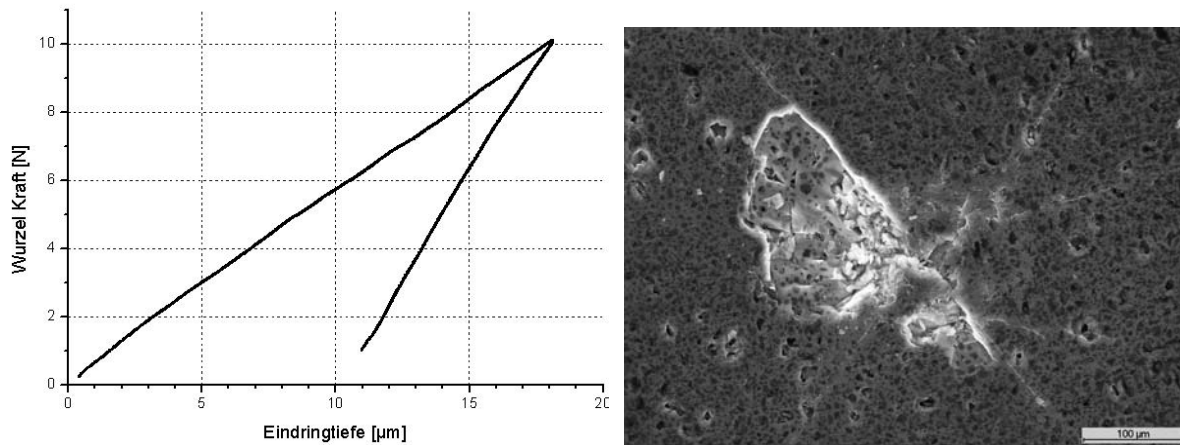
$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{F=F_{\max}} \quad \text{Gl. 3.1.3}$$

Aus den ermittelten Messwerten ist die Berechnung der Eindringhärte (H_{IT}) und des Eindringmoduls (E_{IT}), die eine Näherung zum E-Modul darstellt, möglich [ULL98] (Gl. 3.1.4-Gl.3.1.5).

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{26,43 \left(h_{\max} - 0,64 \frac{F_{\max}}{S} \right)^2} \quad \text{Gl. 3.1.4}$$

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \cdot \left(\frac{5,66 \left(h_{\max} - 0,64 \frac{F_{\max}}{S} \right)}{S} - \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 3.1.5}$$

Im folgenden wird der Ablauf der Härtebestimmung mit Verlauf der Eindringtiefe beim Be- und Entlasten der Vickerspyramide an zwei ausgesuchten Proben beispielhaft dargestellt. Bild 3.1.18 zeigt den Verlauf der Eindringtiefe beim Be- und Entlasten der Vickerspyramide und die REM-Aufnahme des entsprechenden Härteindrucks von S100. Die REM-Aufnahme belegt die für SSiC typische Neigung zur Splitterbildung [ULL01].



a) Eindringkraft gegen Eindringtiefe

b) Härteeindruck

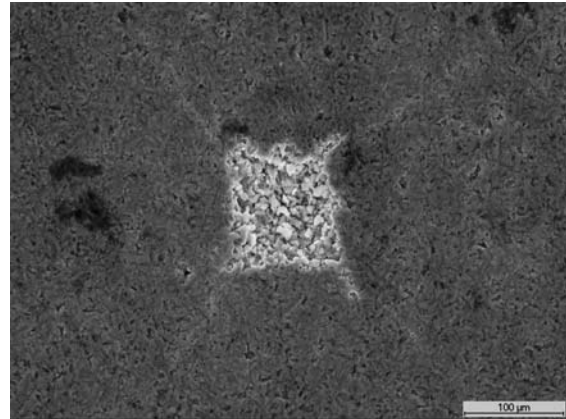
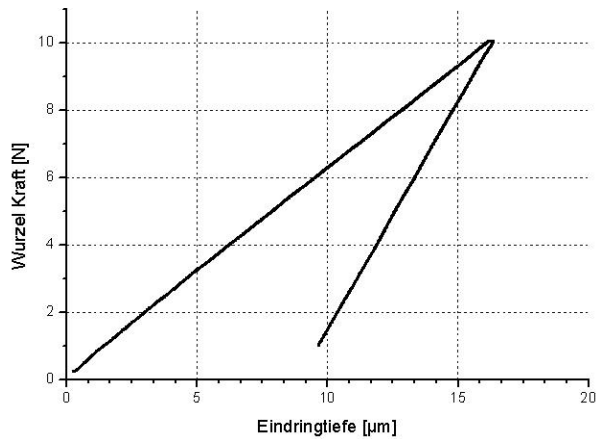
Bild 3.1.18: Verlauf der Eindringtiefe durch Veränderung der Eindringkraft (a) und REM-Bild des Härteeindrucks (b) von S100

In Tabelle 3.1.4 ist der arithmetischer Mittelwert (x_m) aus sieben Messreihen mit entsprechender Standardabweichung (st), die Zeit (t_2), die die Summe der Anstiegszeit und der Haltezeit ist, und die maximal erreichte Belastung (F_{max}) für S100 und S50 aufgelistet. Die Streuung der Messwerte kann zum Teil auf die der Polierqualität des Probekörpers und auch auf stochastische Eigenschaften des Gefüges der Keramiken wie z. B. Porosität, Orientierung und Größe der Körner, das Vorhandensein von mehreren Phasen, die unterschiedliche Härte besitzen, zurückgeführt werden [ULL01].

Tabelle 3.1.4: Ergebnisse der Härtemessung bei S100

Serie	HM	HM _s	H _{IT}	E _{IT}	T2	F _{max}
n = 7	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[kN/mm ²]	[s]	[N]
Mittelwert (x_m)	11417	11383	19025	279,55	81,9	101,98
st	418	719	723	14,09	0,2	0,29

Im Vergleich zu S100 wurde an dem Verbundwerkstoff S50 durch Partikelverstärkung mit TiC und TiB₂ eine niedrigere Eindringtiefe (Bild 3.1.19) und folglich eine Erhöhung der Martens Härte um ca. 22 % beobachtet (Tabelle 3.1.5). Die REM-Aufnahme des Härteeindrucks zeigt im Gegensatz zu S100 geringeres Splittern (Bild 3.1.18b).



a) Eindringkraft gegen Eindringtiefe

b) Härteeindruck

Bild 3.1.19: Verlauf der Eindringtiefe durch Veränderung der Eindringkraft (a) und REM-Bild des Härteeindrucks (b) von S50 (SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol %)

Tabelle 3.1.5: Ergebnisse der Härtemessung bei S50

Serie	HM	HM _s	H _{IT}	E _{IT}	t ₂	F _{max}
n = 7	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[kN/mm ²]	[s]	[N]
Mittelwert (\bar{x}_m)	13911	14266	22509	381	79	101
st	488	283	1111	11	0	0

Mechanische Eigenschaften im Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂ wurden von de Mestral et al. [DEM91] durch Entwicklung eines mathematischen Modells anhand von 16 experimentell bestimmten Punkten eingehend erforscht. Bild 3.1.20 zeigt die Mikrohärteverteilung in Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung nach de Mestral et al.

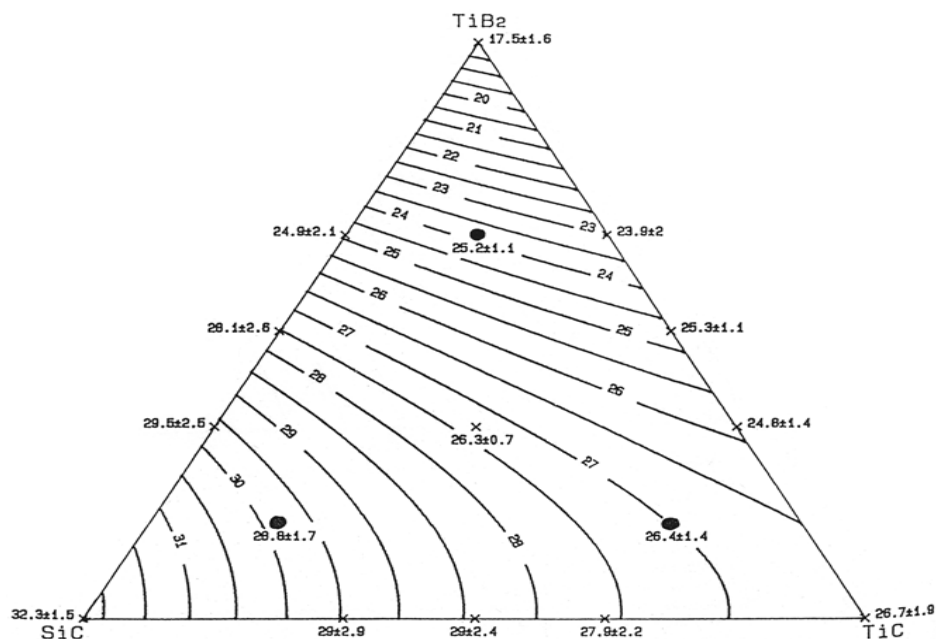


Bild 3.1.20: Einfluss der Phasenzusammensetzung auf die Härte im System SiC-TiC-TiB₂ bei Raumtemperatur [DEM91]

Bild 3.1.21 zeigt die REM-Aufnahmen des Risswachstums nach Härteeindrücken auf S100 (Bild 3.1.21a) und S50 (Bild 3.1.21b). Im Vergleich zu SSiC ist an dem Verbundwerkstoff S50 eine Veränderung bzw. Verhinderung der Rissausbreitung zu sehen. Die Einlagerung von Teilchen einer zweiten Phase kann zur Beeinflussung des Bruchverhaltens und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Matrixmaterials führen. Dieses Verhalten macht sich auch in den mechanischen Eigenschaften insbesondere durch eine Zunahme der Bruchzähigkeit (K_{IC}) von S50 bemerkbar (vgl. Tabelle 3.1.1).

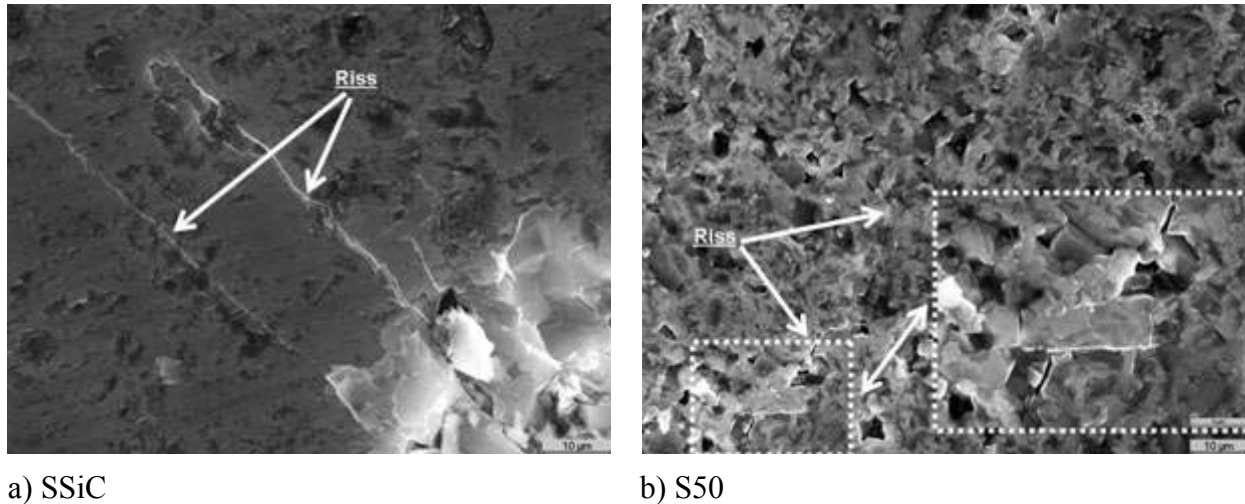


Bild 3.1.21: Risswachstum bei S100 (a) und S50 (b)

TiC besitzt die niedrigste Bruchzähigkeit im Gefüge von S50. Chermant et al. [CHE78] führen diese hohe Sprödigkeit von TiC auf die Grenzen zwischen Carbid-Carbid und zwischen den TiC-Kristallen selbst zurück, wobei die inter- und intrakristalline Festigkeit annähernd gleich ist. Der Hauptgrund für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei der Probe S50 ist der Rissablenkungsmechanismus (s. Bild 3.1.27b). Nach Doan [DOA88] beträgt die radiale Eigenzugsspannung (σ_r) an der Grenzfläche Teilchen/Matrix, die aufgrund der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SiC, TiC und TiB₂ entsteht, beim SiC-TiC-Verbundwerkstoff 1 GPa und bei dem SiC-TiB₂-Verbundwerkstoff 1,8 GPa. Sie führt bei der Wechselwirkung zwischen einem wachsenden Riss mit den Teilchen im Bruchvorgang zur Rissverzweigung, Rissflankenreibung und hauptsächlich zur Rissgeometrieänderung durch Ablenkung, die mit steigendem Volumenanteil an Teilchen zunimmt. Die Einlagerung von TiB₂, das einen anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, bedingt durch seine hexagonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $D'_{6H}-C_6$, führt zu besonders hohen lokalen Spannungskonzentrationen, das wiederum die Bruchresistenz des Matrixmaterials erhöht.

3.1.4 Thermische Eigenschaften

Für die Hochtemperaturanwendung von Keramiken sind thermische Eigenschaften wie spezifische Wärmekapazität (c_p), Wärmeleitfähigkeit (λ) und thermische Diffusivität (D) wichtige Kenngrößen. Eine Datensammlung bezüglich der temperaturabhängigen Eigenschaften von SSiC wurde von Munro [MUN97] durchgeführt (Tabelle 3.1.6).

Tabelle 3.1.6: Eigenschaften von SSiC in Abhängigkeit von der Temperatur [MUN97]

Temperatur [°C]	20	500	1000
Eigenschaft			
α von 0°C [$10^{-6}/\text{K}$]	1,1	4,4	5,0
ρ [g/cm^3]	3,16	3,14	3,11
c [$\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$]	0,715	1,086	1,24
λ [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$]	114	55,1	35,7
H (Vickers, 1kg) [GPa]	32	17	8,9
D [cm^2/sec]	0,50	0,16	0,092
E [GPa]	415	404	392
δ_{4B} [MPa]	359	359	397
K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]	3,1	3,1	3,1
Poissonszahl (ν)	0,16	0,159	0,157

An dem S50-Verbundwerkstoff wurde die thermische Diffusivität (D), die spezifische Wärme (c_p) und die thermische Ausdehnung (α) von Raumtemperatur bis 1 000 °C bestimmt. Die Temperatur-Dichte-Abhängigkeit wurde unter Annahme isotroper Ausdehnung aus der Dichte (ρ) bei Raumtemperatur und dem gemessenen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt. Der Ausdehnungskoeffizient wurde mittels Dilatometrie nach DIN 51 045 -1 mit dem Dilatometer 402 E von NETZSCH Gerätebau GmbH, Selb gemessen. Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wurde durch dynamische Differenzkalorimetrie nach DIN EN 821 -3 mit dem Differenzkalorimeter DSC 404 von NETZSCH Gerätebau GmbH, Selb durchgeführt. Die Messung der thermischen Diffusivität erfolgte durch Laser-Flash-Analyse nach DIN EN 821 -2 mit Laser-Flash-Apparatur LFA 427 von NETZSCH Gerätebau GmbH, Selb. Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus dem Produkt von thermischer Diffusivität (D), spezifische Wärmekapazität (c_p) und Dichte (ρ) zusammen (Gl. 3.1.6).

$$\lambda = D \cdot c_p \cdot \rho \quad \text{Gl. 3.1.6}$$

Die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst die reibbedingte Temperaturerhöhung (T_R) (s. Gl. 3.6.1). Die Ergebnisse zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von S50 bei Temperaturen bis 1000°C sind in Tabelle 3.1.7 zusammengefasst. Die relativen Fehler der angegebenen Wärmeleitfähigkeitswerte (Messunsicherheit (u) < 15 %) ergeben sich aus der Summe der relativen Fehler der Einzelmessungen.

Tabelle 3.1.7: Eigenschaften von S50 in Abhängigkeit von der Temperatur

T [°C]	α [10 ⁻⁶ /K] u < 5 %	ρ [g/cm ³] u < 5 %	c_p [J/g·K] u < 5 %	D [cm ² /sec] u < 5 %	λ [W/m·K] u < 15 %
50	4,75	3,90	0,661	0,353	91
100	4,85	3,90	0,736	0,278	80
200	5,04	3,89	0,849	0,219	72
300	5,23	3,88	0,921	0,190	68
400	5,42	3,88	0,959	0,172	64
500	5,61	3,87	0,986	0,159	61
600	5,81	3,86	1,009	0,150	58
700	6,00	3,85	1,021	0,142	56
800	6,19	3,84	1,033	0,135	54
900	6,38	3,84	1,034	0,130	52
1000	6,57	3,83	1,047	0,125	50

Bild 3.1.22 zeigt die thermische Diffusivität als Funktion der Temperatur bis 1 000 °C am S50

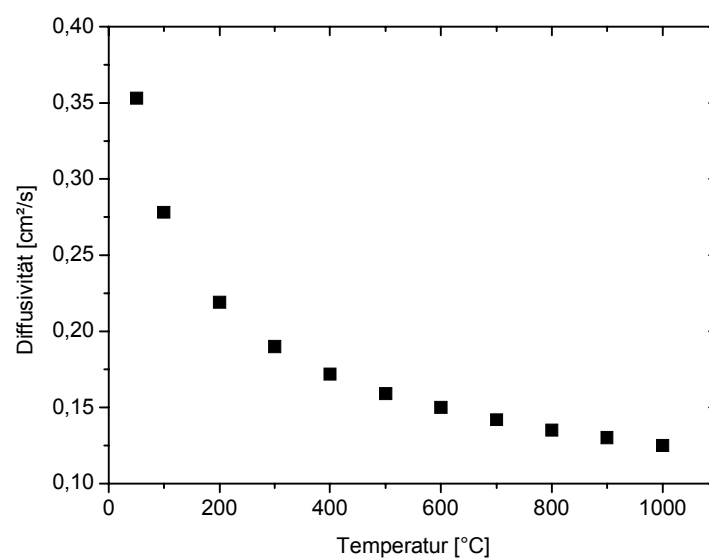


Bild 3.1.22: Die thermische Diffusivität von S50 bis 1 000 °C

3.2 Charakterisierung des statischen Oxidationsverhaltens mittels ChemSage Ver. 4.22, TG-MS, in situ XRD, REM+EDX, TOF-SIMS und Tastschnittmessung

Das Oxidationsverhalten von Grund- und Gegenkörper innerhalb eines Tribosystems ist für das Hochtemperaturverhalten unter tribologischer Beanspruchung von entscheidender Bedeutung. Die in situ Beobachtung bzw. das Verständnis des tribologischen Oxidationsverhaltens ist aufgrund der unkontrollierbaren Blitztemperaturen und der Dynamik in der tribologischen Grenzfläche nicht möglich. Das statische Oxidationsverhalten der Phasen SiC, TiC und TiB₂ wurde in Kapitel 2.4.3. auf der Basis der in der Literatur vorhandenen Ergebnisse beschrieben.

Die statische Oxidation bei SiC-TiC-TiB₂-Verbundwerkstoffen läuft über die Oxidation der einzelnen Partikel SiC, TiC, TiB₂ und über die Wechselwirkung der einzelnen Oxidationsprodukte untereinander. Die Oxidationsuntersuchungen im Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂ wurden am Werkstoff S50 durchgeführt.

Bild 3.2.1 zeigt die Veränderung der Gibbs-Energie von einigen möglichen Reaktionen von SiC mit O₂ zwischen 0 °C und 1 000 °C. Die Berechnung der Gibbs-Energie wurde mit Hilfe des Computerprogramms Chemsage Ver. 4.22 durchgeführt. Sie beruht auf der Berechnung der Stoffmengenanteile der beteiligten Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die zugrundeliegenden thermodynamischen Daten für die reinen Komponenten entstammen der SGTE-Datenbank für reine Stoffe. Auffallend sind hier die relativ temperaturunabhängigen Werte für die Gibbs-Energie der Reaktionen 1 bis 3 mit niedrigstem ΔG -Wert. Die Reaktionsgleichungen 4 und 5 (Tabelle 3.2.1) zeigen mit zunehmender Temperatur eine Abnahme von ΔG und damit eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit zur Reaktion (Bild 3.2.1). Die Reaktionen 1 bis 3 würden im Vergleich zu den Reaktionen 4 und 5 bei Temperaturen bis 1 000 °C bevorzugt ablaufen.

Die Berechnung der Oxidationsreaktionen von SiC wurde auf ein Gesamtdruck von 1 bar und einen Sauerstoffumsatz von 1 mol bezogen. Die folgenden Tabellen über das Oxidationsverhalten der einzelnen Phasen sollen nur richtungsweisend sein. Tabelle 3.2.1 zeigt fünf ausgesuchte mögliche Oxidationsreaktionen von SiC.

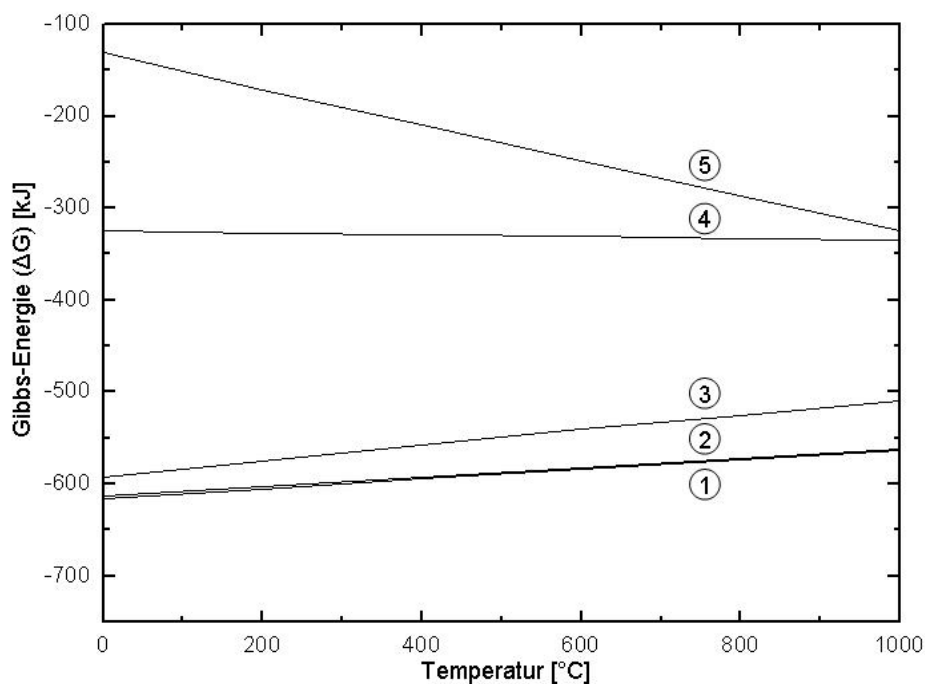


Bild 3.2.1: Bildungsenergien einiger möglicher Oxidationsreaktionen von SiC bis 1 000 °C bezogen auf einen Sauerstoffumsatz von 1 mol

Tabelle 3.2.1: Mögliche Oxidationsreaktionen von SiC

Oxidationsreaktion		
1)	$\text{SiC } (\alpha\text{-SiC}) + 3/2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{SiO}_2 (\text{Cristobalit}) + \text{CO} (\text{g})$
2)	$\text{SiC } (\alpha\text{-SiC}) + 3/2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{SiO}_2 (\text{l}) + \text{CO} (\text{g})$
3)	$\text{SiC } (\alpha\text{-SiC}) + 2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{SiO}_2 (\text{Cristobalit}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
4)	$\text{SiC } (\alpha\text{-SiC}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{Si} + \text{CO}_2 (\text{g})$
5)	$\text{SiC } (\alpha\text{-SiC}) + 1/2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{Si} + \text{CO} (\text{g})$

Bild 3.2.2 zeigt die Veränderung der Gibbs-Energie als Funktion der Temperatur einiger möglicher Oxidationsreaktionen von TiC bezogen auf einen Sauerstoffumsatz von 1 mol. Tabelle 3.2.2 zeigt fünf ausgesuchte mögliche Oxidationsreaktionen von TiC.

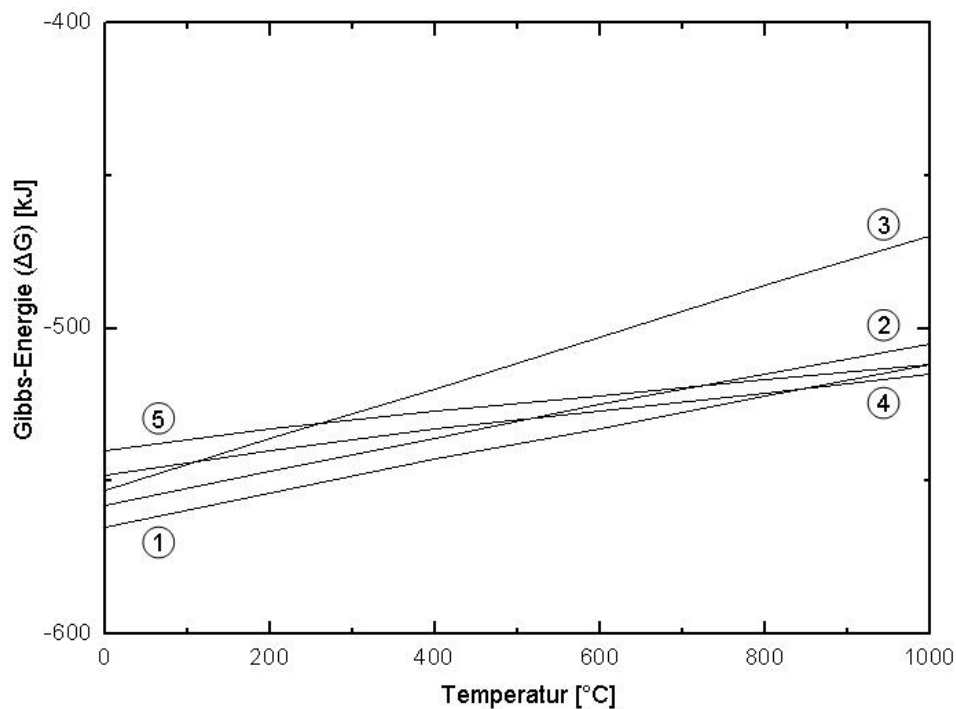


Bild 3.2.2: Bildungsenergien einiger möglicher Oxidationsreaktionen von TiC bis 1 000 °C bezogen auf einen Sauerstoffumsatz von 1 mol

Tabelle 3.2.2: Einige mögliche Oxidationsreaktionen von TiC

Oxidationsreaktion		
1)	$\text{TiC} + 3/2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{TiO}_2(\text{Rutil}) + \text{CO} (\text{g})$
2)	$\text{TiC} + 3/2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{TiO}_2(\text{Anatas}) + \text{CO} (\text{g})$
3)	$\text{TiC} + 2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{TiO}_2(\text{Rutil}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
4)	$3\text{TiC} + 4\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{Ti}_3\text{O}_5 + 3\text{CO} (\text{g})$
5)	$2\text{TiC} + 5/2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow$	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{CO} (\text{g})$

Bild 3.2.3 zeigt die Veränderung der Gibbs-Energie als Funktion der Temperatur einiger möglicher Oxidationsreaktionen von TiB_2 bezogen auf einen Sauerstoffumsatz von 1 mol. Die folgende Tabelle zeigt fünf ausgesuchte mögliche Oxidationsreaktionen von TiB_2 (Tabelle 3.2.3).

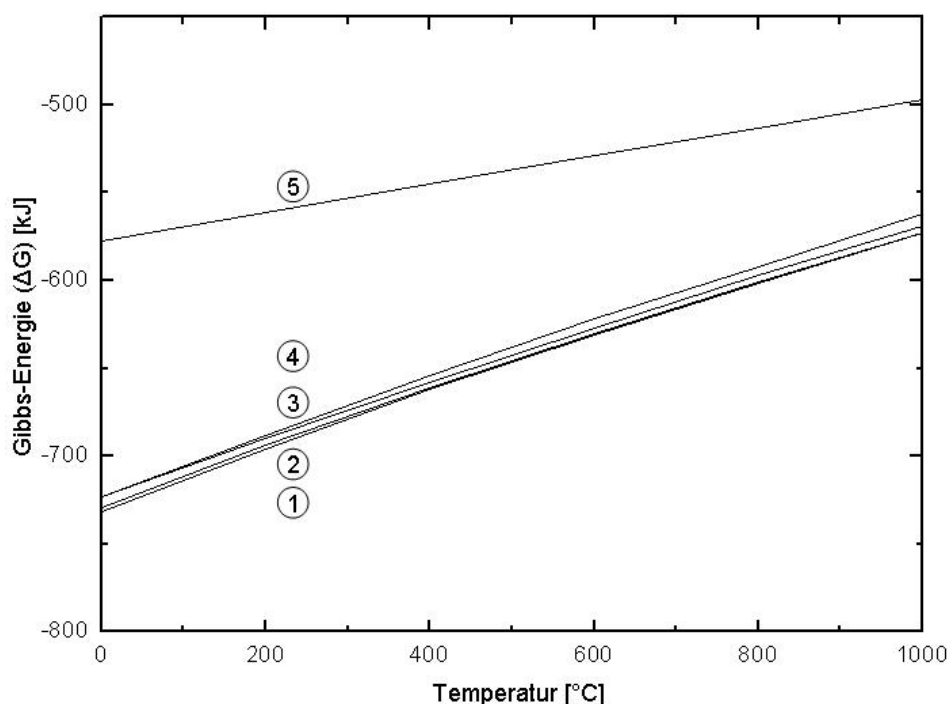


Bild 3.2.3: Bildungsenergien einiger möglicher Oxidationsreaktionen von TiB_2 bis 1 000 °C bezogen auf einen Sauerstoffumsatz von 1 mol

Tabelle 3.2.3: Mögliche Oxidationsreaktionen von TiB_2

Oxidationsreaktion		
1)	$2\text{TiB}_2 + 9/2 \text{O}_2$	$\rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3$
2)	$3\text{TiB}_2 + 7\text{O}_2$	$\rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 + 3\text{B}_2\text{O}_3$
3)	$\text{TiB}_2 + 5/2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{TiO}_2 \text{ (Rutil)} + \text{B}_2\text{O}_3$
4)	$\text{TiB}_2 + 5/2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{TiO}_2 \text{ (Anatas)} + \text{B}_2\text{O}_3$
5)	$\text{TiB}_2 + 5/2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{TiO}_2 \text{ (Rutil)} + \text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$

TiC ist weniger oxidationsbeständig als TiB_2 [MCD59]. Die Oxidationsgeschwindigkeit der drei Phasen SiC, TiC und TiB_2 zeigt mit zunehmender Temperatur in bestimmten Temperaturbereichen Unterschiede. Untersuchungen von Al-Robayie [ALR92] zeigen eine stärkere Oxidationsneigung von SiC- TiB_2 als SiC-TiC, wobei beide wiederum eine höhere Oxidationsrate haben als das monolithische SiC. An einer nach der Sinterung pulverisierten S50-Probe wurde eine röntgendiffraktometrische Phasenanalyse (Gerät: STADI P COMBI, Hersteller: STOE & CIE GmbH) in situ durchgeführt. Im Temperaturbereich von 23 bis 850 °C betrug die Aufheizrate 5 °C/min. Die Analyse wurde mit 50 °C-Schritten in Luft im Winkelbereich von $2\theta = 15^\circ$ bis 55° durchgeführt. Bild 3.2.4 zeigt das Oxidationsverhalten von S50 mittels in situ Röntgenphasenanalyse bis 850 °C in Luft.

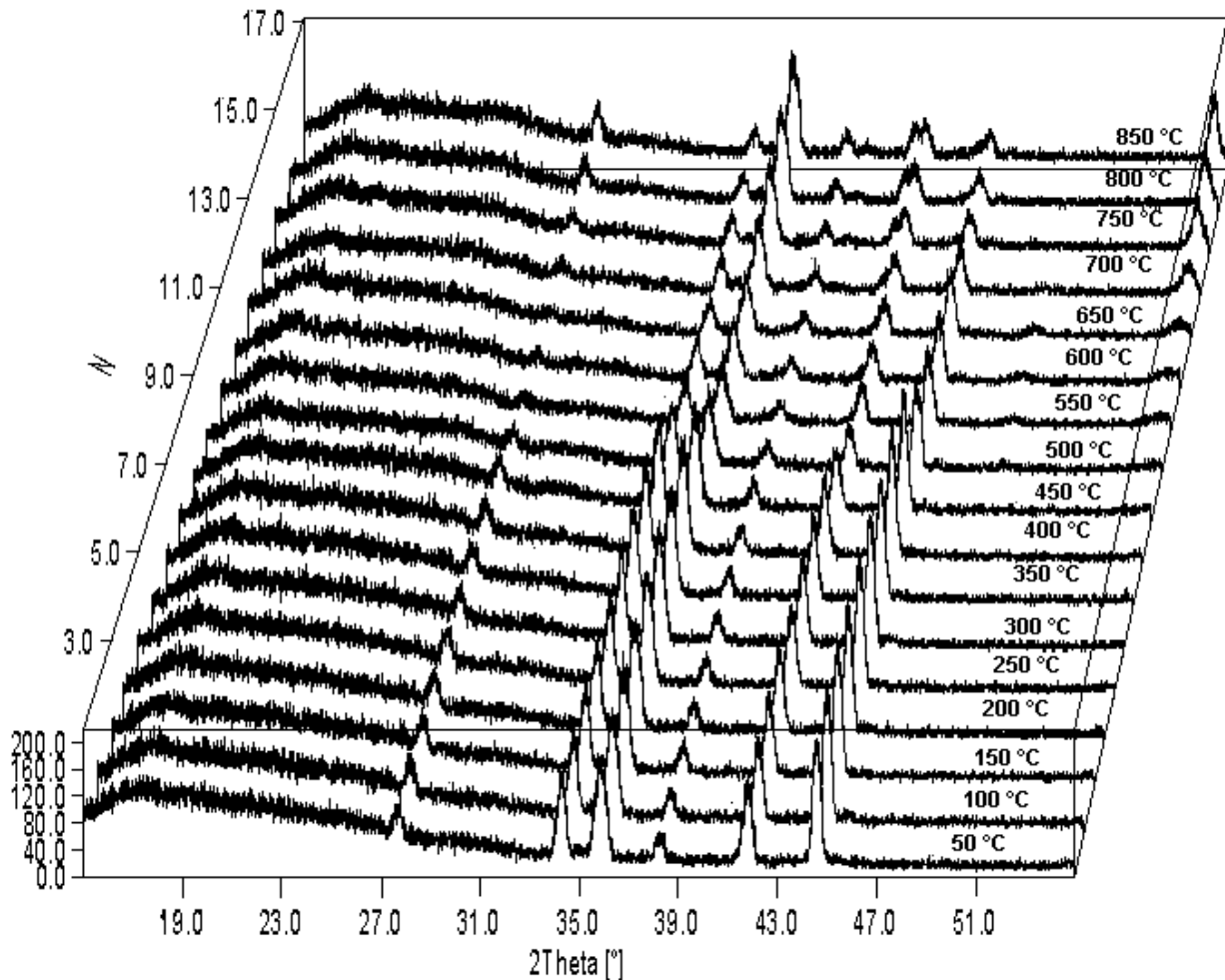
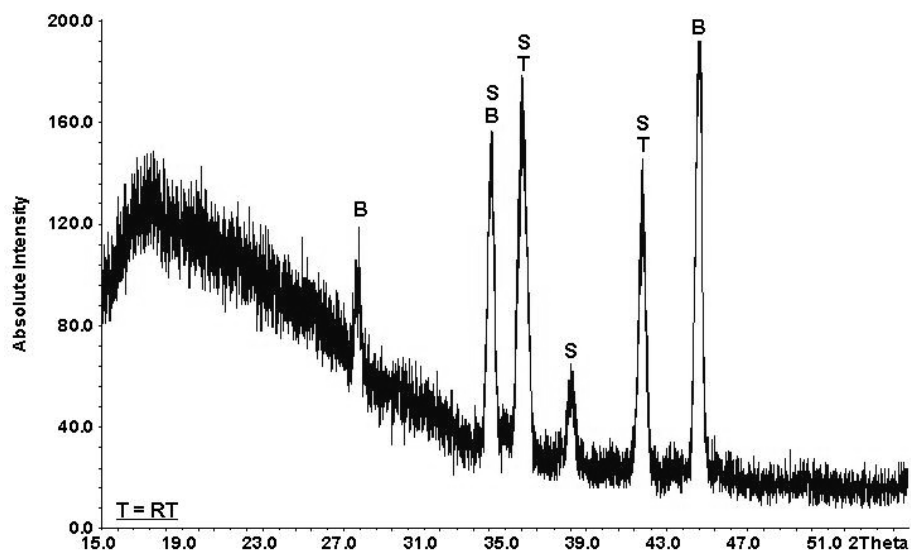
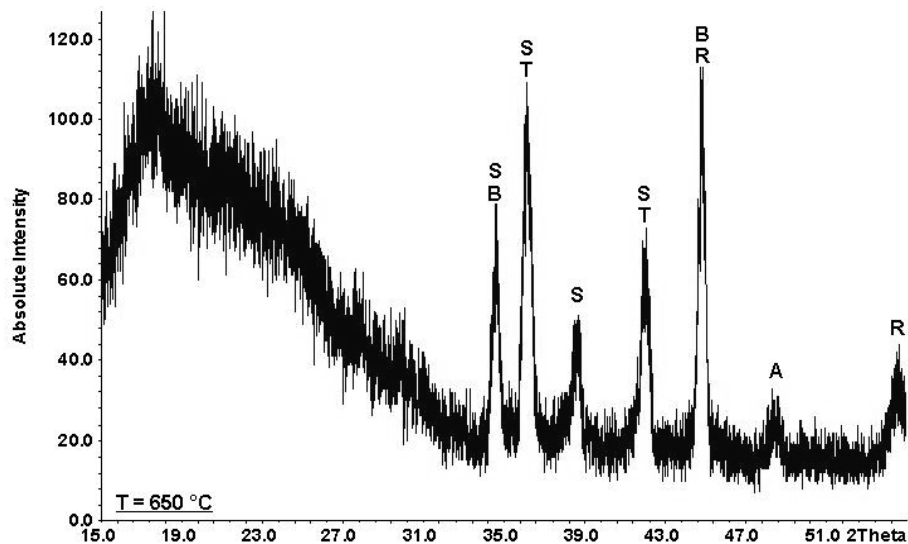


Bild 3.2.4: In situ Röntgenphasenanalyse von S50 bis 850 °C in Luft

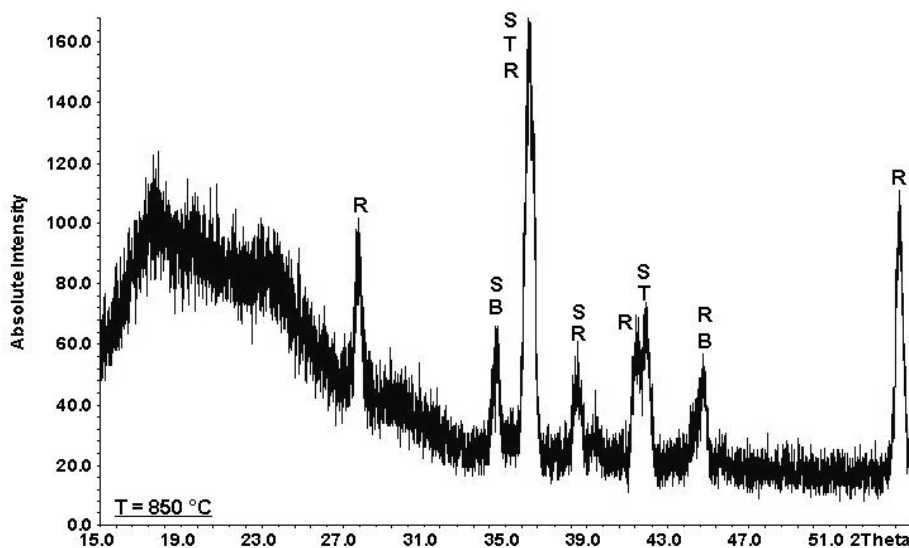
Die Beobachtung des Oxidationsverhaltens von S50 zeigt bis 450 °C keine Veränderung im Phasenbestand. Im Temperaturbereich von 500 bis 850 °C wurde eine Veränderung der Peakintensität bzw. Phasenneubildung festgestellt. Im folgenden werden Phasenanalysen bei Temperaturen von 23 °C (RT), 650 °C und 850 °C dargestellt (Bild 3.2.5).



a) Phasenanalyse am Ausgangsstoff S50 bei Raumtemperatur



b) Phasenanalyse am Ausgangsstoff S50 bei 650 °C mit Nachweis von Anatas und Rutil nebeneinander



c) Phasenanalyse am Ausgangsstoff S50 bei 850 °C mit Nachweis von Rutil

Bild 3.2.5: Röntgenphasenanalyse am S50 bei RT (a), 650 °C (b) und 850 °C (c) mittels in situ durchgeführter Röntgenphasenanalyse (S = SiC, T = TiC, B = TiB₂, A = TiO₂ (Anatas), R = TiO₂ (Rutil))

Basierend auf den Ergebnissen der Phasenanalysen kann das statische Oxidationsverhalten von S50 in folgende Temperaturbereiche eingeteilt werden.

$23\text{ °C} \leq T \leq 450\text{ °C}$: Außer den Ausgangsstoffen SiC, TiC und TiB₂ konnten keine neuen Phasen identifiziert werden.

$500\text{ °C} \leq T \leq 850\text{ °C}$: Bei 500 °C wurde eine deutliche Abnahme der Peakintensität insbesondere der TiB₂-Phase beobachtet. Diese Intensitätsabnahme dauert bis 650 °C an. Die bei Temperatu-

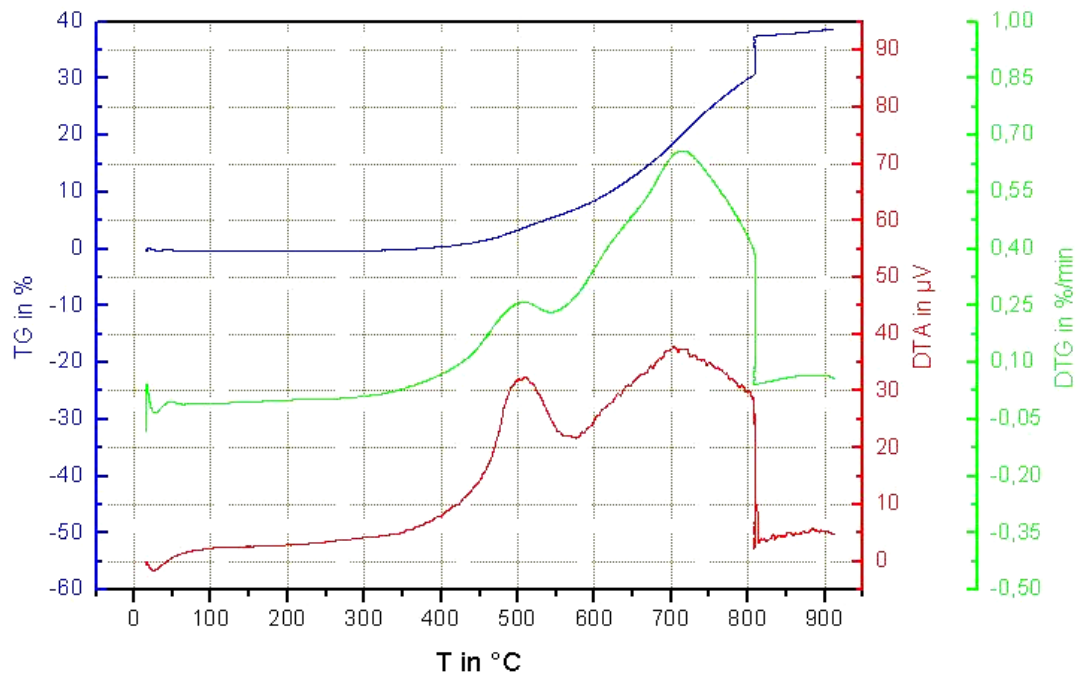
ren von 500 °C bis 650 °C anhaltende Abnahme bzw. Verschwinden der Intensitäten ist insbesondere an dem Peak bei ca. $2\theta = 27^\circ$, der als TiB_2 identifiziert wurde, deutlich zu erkennen. Die Abnahme des TiB_2 -Peaks in diesem Temperaturbereich kann auf die Bedeckung der TiB_2 -Körner durch eine amorphe Schicht zurückgeführt werden. Mit einer Schmelztemperatur von 450 °C (vgl. Tabelle 3.2.4) kann das B_2O_3 bei diesen Temperaturen flüssig vorliegen, das wiederum die darunter liegende kristalline Körner bedeckt und somit die Röntgenphasenanalyse erschwert bzw. verhindert. Die Abnahme der TiB_2 -Intensität in diesem Temperaturbereich und das Vorliegen des flüssigen B_2O_3 korrelieren mit Arbeiten von Senda [SEN96] am monolithischen TiB_2 .

Ab 500 °C wurde Anatas (TiO_2) mit einem Intensitätsmaximum bei 650 °C als eine Übergangsphase beobachtet, die oberhalb von 700 °C wieder verschwindet. Anatas wandelt sich bei höheren Temperaturen in Rutil um [SHA65]. Der Existenzbereich von Anatas kann durch seinen Peak unter anderem bei ca. $2\theta = 48^\circ$ verfolgt werden. Untersuchungen von Shimada et al. [SHI01] an TiC zeigen Parallelitäten bezüglich der 700 °C-Marke als obere Grenze für die Existenz von Anatas. Im Gegensatz zu Arbeiten von Stewart et al. [STE7] wurde die irreversibel Phasenumwandlung von Anatas in Rutil anstatt bei 600 °C schon ab 550 °C beobachtet. Der Rutil-Peak u. a. bei ca. $2\theta = 54^\circ$ zeigt den Beginn der Rutil-Phase bzw. dessen Tendenz zur Intensitätszunahme mit zunehmender Temperatur bis zum Ende des Experimentes bei 850 °C. Diese Ergebnisse korrelieren mit Oxidationsuntersuchungen von Xiao et al. [XIA99] an reaktionsgesinterten C-SiC-TiC- TiB_2 -Verbundwerkstoffen bei 800 °C, wobei auch hier mittels Röntgenphasenanalyse nur noch Rutil als kristalline Oxidphase nachgewiesen wurde.

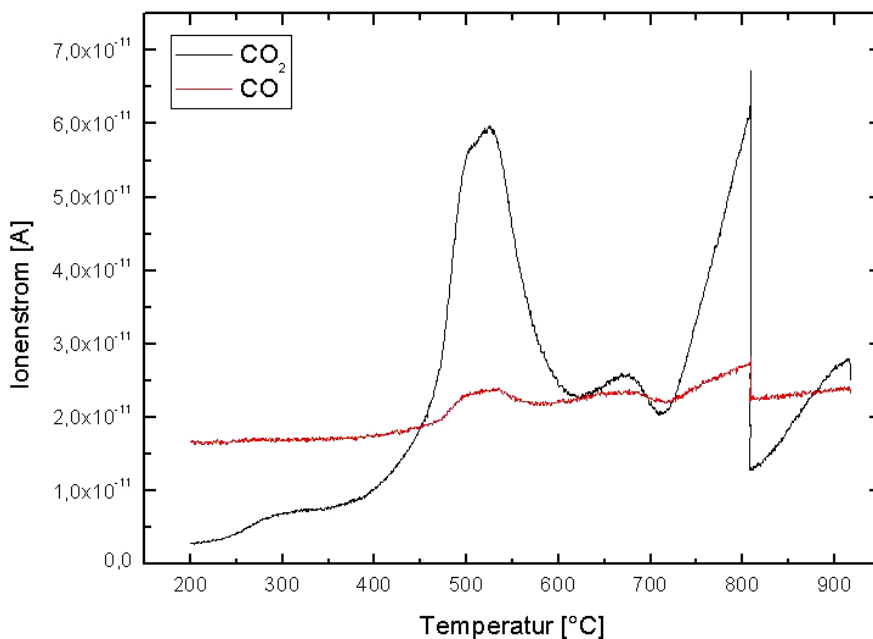
Die Phasen SiO_2 und B_2O_3 liegen amorph vor und konnten daher röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Untersuchungen des Oxidationsverhaltens an C-SiC-TiC- TiB_2 - [XIA99] und SiC- TiB_2 -Verbundwerkstoffen [YAM97] zeigen eine Tendenz zur Bildung eines Borosilicatglases ($\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) bei hohen Temperaturen. Dabei wird B_2O_3 in SiO_2 gelöst [YAM97].

Die Gewichtsveränderung und die Bestimmung der freigesetzten Gase im Temperaturbereich von RT bis 900 °C wurde mittels Thermogravimetrie mit Massenspektrometer (TG-MS) ermittelt (TG mit simultaner DTA, Hersteller: Setaram, Gerätetyp: TAG24; mit TG gekoppelte Massenspektrometer, Hersteller: Balzers AG, Gerätetyp: Balzers Instruments, Thermostar GSD 300T3). Für die Messung wurde 24,66 mg der pulverisierten Probe abgewogen. Folglich wurde die Probe in einem Gasgemisch von 75 % Ar, 25 % O_2 mit einer Aufheizrate von 5 °C/min und nach einer Haltezeit von 60 Minuten bei 800 °C bis auf 900 °C aufgeheizt. Der Versuch wurde nicht in Luft durchgeführt, da der Stickstoff (N_2) in Luft mit Kohlenmonoxid (CO) die gleiche Massenzahl von 28 besitzt und damit dessen Nachweis stören würde. Bild 3.2.6a zeigt die Gewichtsveränderung bzw. den Oxidationsablauf und die Freisetzung der Gase bis 900 °C. Bei Temperaturen oberhalb von 350 °C tritt eine Gewichtszunahme ein. Bei 800 °C wurde eine Gesamtgewichtszunahme von 30 % beobachtet. Die DTA-Analyse weist auf exotherme Reaktionen hin, die ihre Maxima bei ca. 500 °C und 700 °C erreichen. Bild 3.2.6b zeigt die freigesetzten Gase während der Oxidation von S50 (SiC-TiC- TiB_2 ; 50:25:25 mol %) als Funktion der Temperatur bis 900 °C.

CO und CO_2 waren immer gemeinsam nachweisbar. Ab 400 bis 450 °C beginnt eine starke Freisetzung beider Gase mit einem Maximum bei ca. 500 °C. Zwischen 600 und 700 °C gibt es erneut ein kleineres Abgabemaximum. Ab ca. 700 °C setzt eine starke Abgabe beider Gase ein, die während der Haltezeit bei 800 °C langsam abnimmt und bei weiterem Temperaturanstieg wieder einsetzt. Die Ergebnisse der Freisetzung der Gase mit dem Beginn ab ca. 400 bis 450 °C korrelieren mit den Ergebnissen der Röntgenphasenanalyse, wo auch hier ein Oxidationsbeginn bei 450 °C beobachtet wurde. Die erreichten Abgabemaxima bei ca. 500 °C und 700 °C zeigen ab 500 °C den Beginn der Anatas-Bildung und bei 700 °C das Ende der Anatas-Bildung bzw. die vollständige Umwandlung von Anatas in Rutil. Während der Oxidation im Temperaturbereich von RT bis 900 °C wurden keine anderen Gasentwicklungen beobachtet.



a) Gewichtsveränderung durch Oxidation mit zunehmender Temperatur bis 900 °C



b) Gasfreisetzung während der Oxidation mit zunehmender Temperatur bis 900 °C

Bild 3.2.6: Ermittlung der Gewichtsveränderung (a) mit der Temperatur und der freigesetzten Gase (b) in Luft bis 900 °C mittels TG-MS

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschichtdicke auf polierten S50-Proben wurde unter Luft bei 800 °C durch Variation der Oxidationsdauer untersucht. Die Proben wurden im Muffelofen mit einer Aufheizrate von 5 °C/min auf 800 °C hochgeheizt und bei dieser Temperatur 8, 16 und 32 Stunden gehalten. Die entstandene Oxidschicht wurde auf ihre Oberflächentopographie sowie ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Bild 3.2.7 zeigt REM-Aufnahmen von drei S50-Proben mit entsprechenden Rauheitsprofilen nach 8 Stunden (Bild 3.2.7b) und 16 Stunden (Bild 3.2.7c) statischer Oxidation bei 800 °C, sowie eine nicht voroxidierte Probe (Bild 3.2.7a). Aus den REM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass die voroxidierten Proben im Vergleich zur nicht-voroxidierten Probe ein deutliches Oxidwachstum auf der Oberfläche aufweisen. Die Rauheitsprofile zeigen infolge zunehmender Oxidationsdauer eine Erhöhung des Mittenrauhwertes ($R_a = \text{CLA}$) von $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ vor der Oxidation auf $R_a = 0,32 \mu\text{m}$, nach 16 Stunden Oxidation. Aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsgeschwindigkeit einzelner Körner im Gefüge wird die Probenoberfläche mit zunehmender Oxidationsdauer poröser.

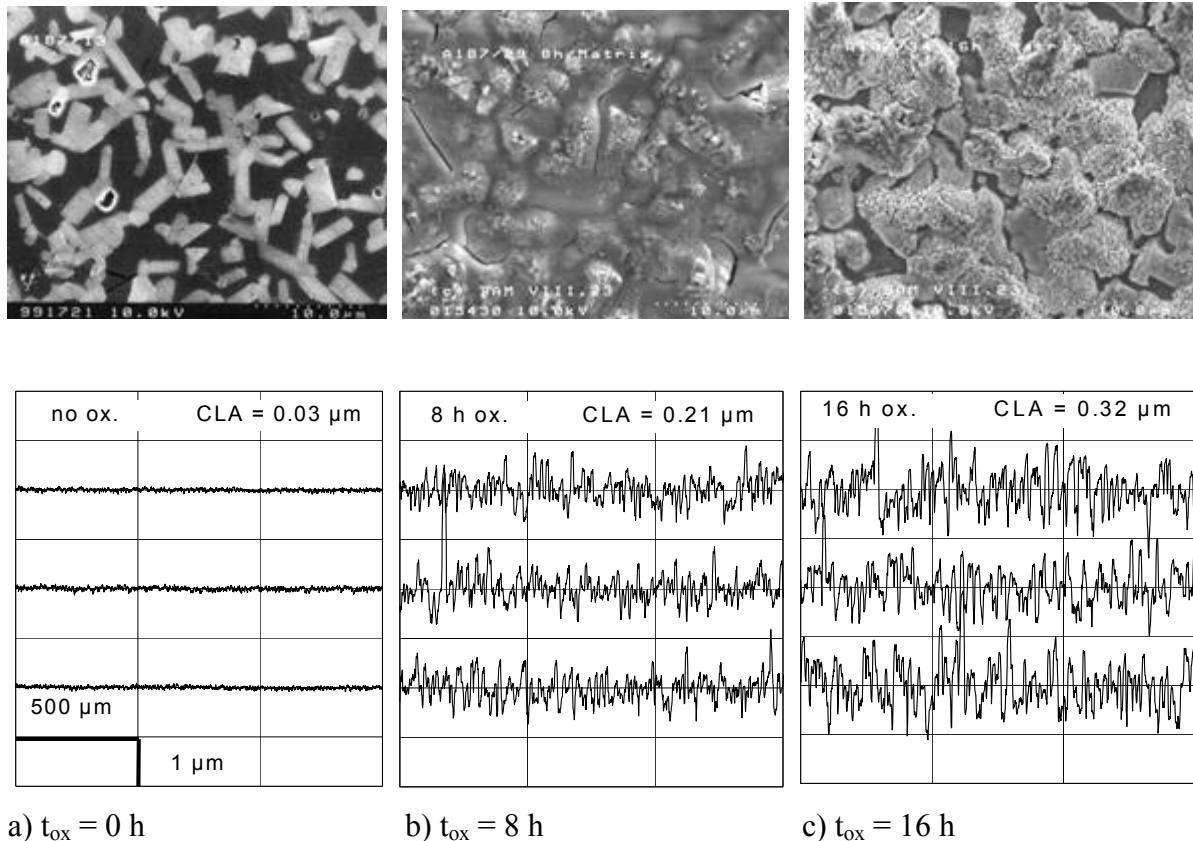
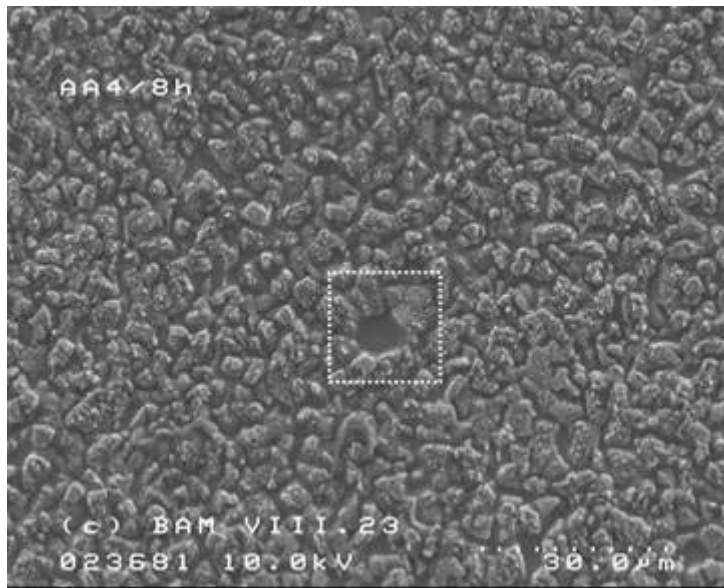
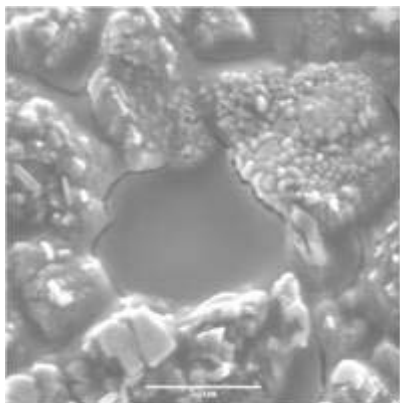


Bild 3.2.7: REM-Aufnahmen mit Rauheitsprofilen der S50-Proben nach unterschiedlicher statischer Oxidationsdauer von 0 (a), 8 (b) und 16 (c) Stunden bei 800 °C

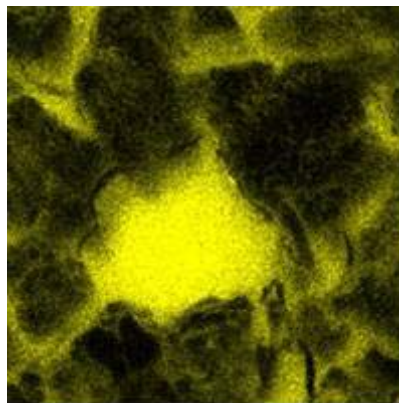
Ein ausgewählter Bereich aus dem REM-Gefügebild der oxidierten S50-Probe wurde auf die Verteilung der einzelnen Elemente mittels EDX untersucht. Das Ziel dieser Untersuchung war den Wachstumstrend der Oxidschicht als Funktion der Oxidationsdauer zu ermitteln. Bild 3.2.8 zeigt eine REM-Aufnahme und die daraus ermittelte Elementverteilungsanalyse nach einer Oxidationsdauer von 8 Stunden bei 800 °C. Weitere REM-Aufnahmen zeigen die Bilder 3.2.9 und 3.2.10 nach einer Oxidation von 16 und 32 Stunden bei 800 °C mit entsprechenden Elementverteilungsbildern.



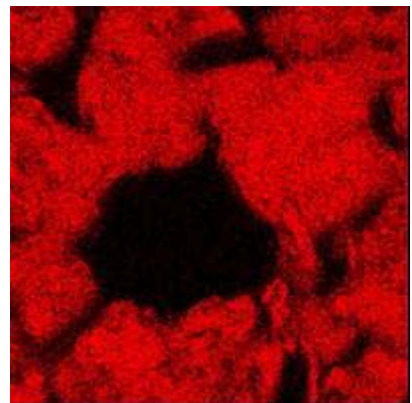
a)



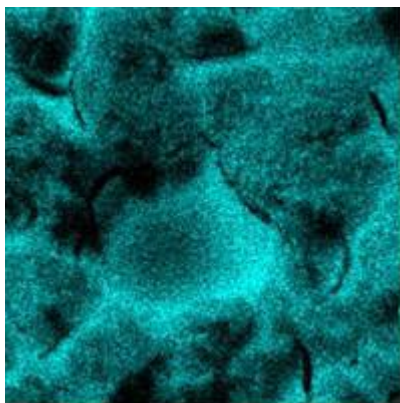
b)



Si



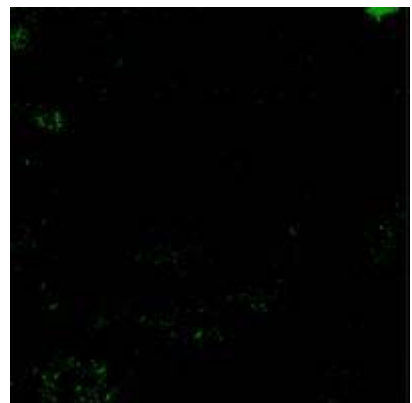
Ti



O

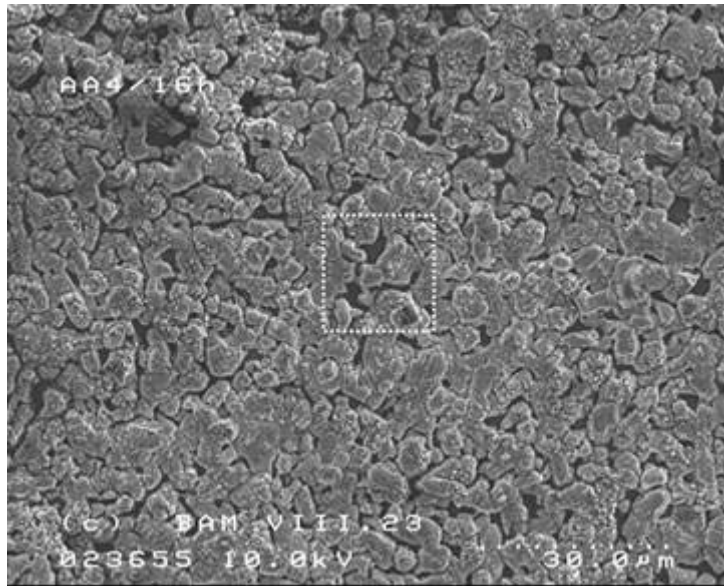


B

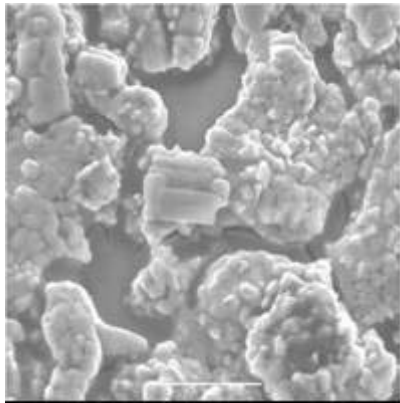


C

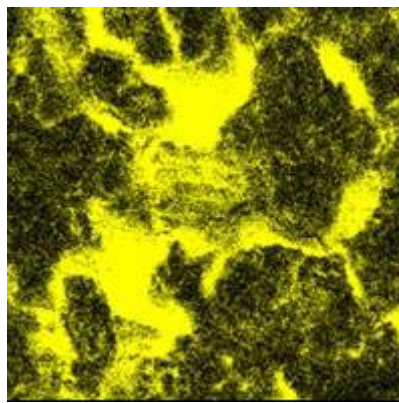
Bild 3.2.8: REM-Übersichtsbild (a) und der daraus ausgesuchte Bereich (b) mit Elementverteilungsanalysen von Si, Ti, O, B und C nach einer Oxidationsdauer von 8 Stunden bei 800 °C



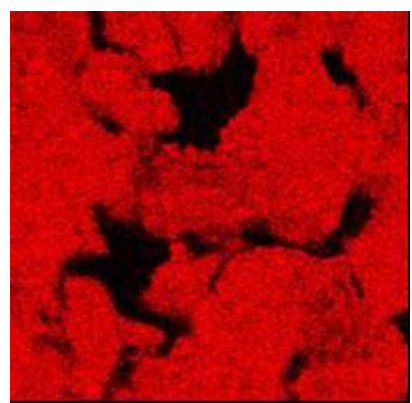
a)



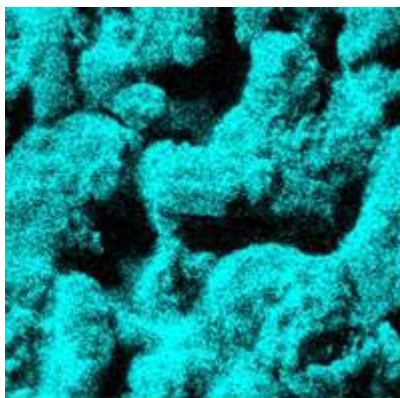
b)



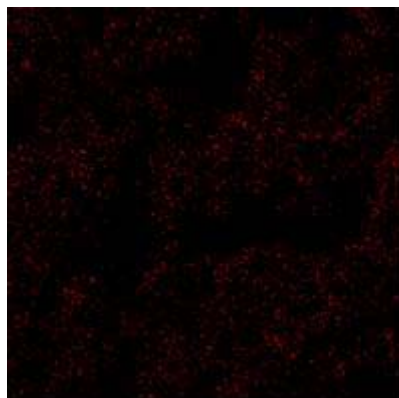
Si



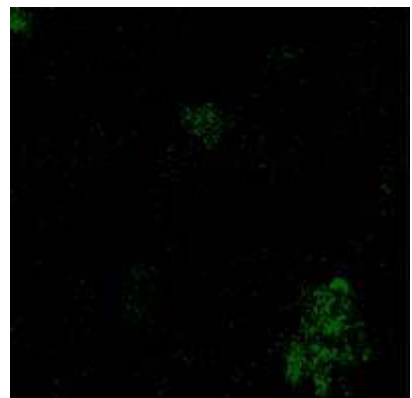
Ti



O

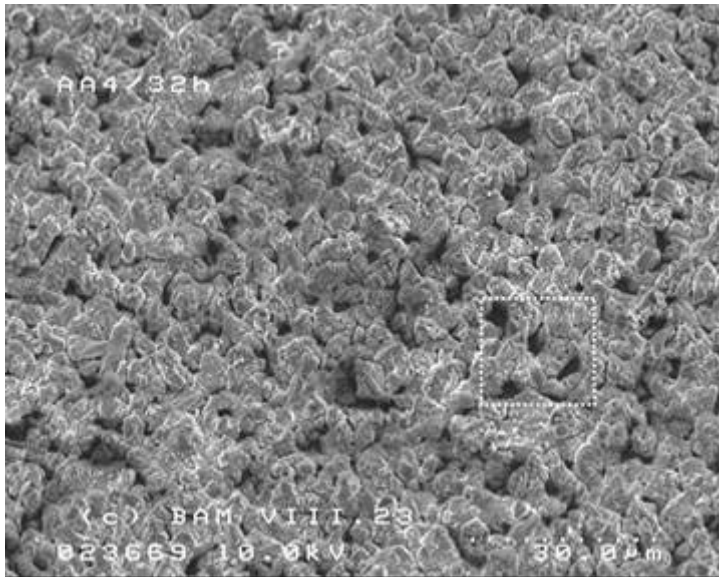


B

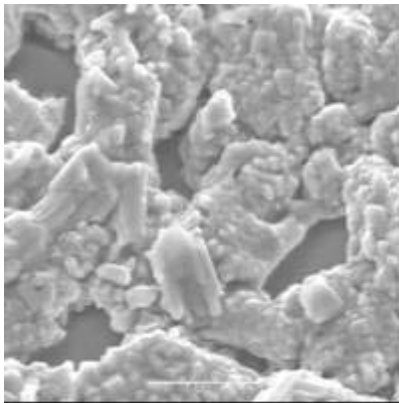


C

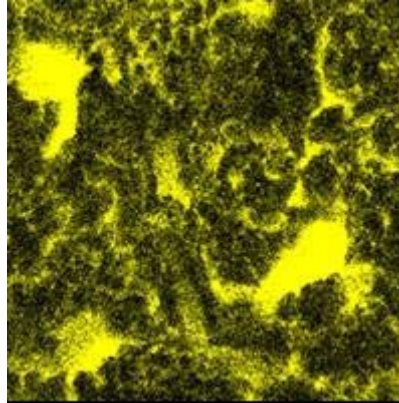
Bild 3.2.9: REM-Übersichtsbild (a) und der daraus ausgesuchte Bereich (b) für die Verteilungsanalyse von Si, Ti, O, B und C nach einer Oxidationsdauer von 16 Stunden bei 800 °C



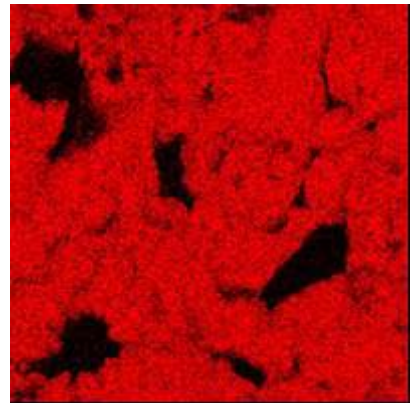
a)



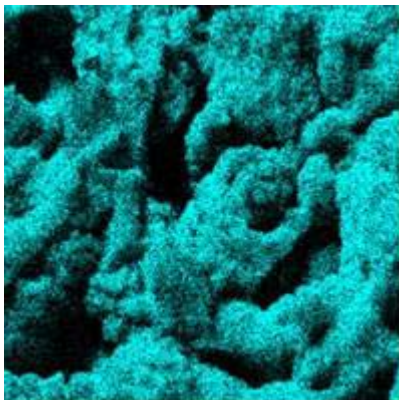
b)



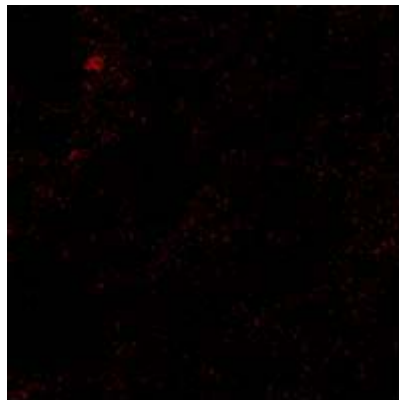
Si



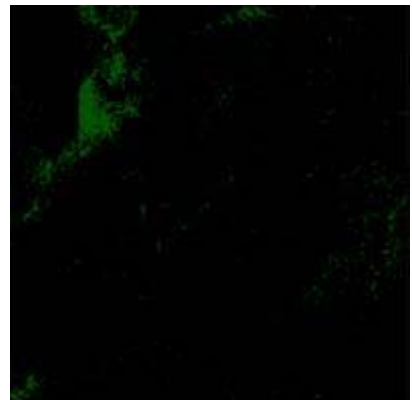
Ti



O



B



C

Bild 3.2.10: REM-Übersichtsbild (a) und der daraus ausgesuchte Bereich (b) mit Elementverteilungsanalysen von Si, Ti, O, B und C nach einer Oxidationsdauer von 32 Stunden bei 800 °C

Nach 8 Stunden Oxidation bei 800 °C besteht die Oxidschicht vorwiegend aus Ti-, O- und Si – Verbindungen. Aus der in situ durchgeführten Röntgenphasenanalyse (s. Bild 3.2.4 und Bild 3.2.5) geht hervor, dass Oxide von Ti-Verbindungen im S50-Verbundwerkstoff bei 800 °C in Form von Rutil vorliegen. Aus dem REM-Bild sind Kristalle im Bereich der Ti-Verteilung zu sehen, während im Bereich der Si-Verteilung keine Kristalle beobachtet werden. Die B-Verteilung zeigt geringe Mengen an Bor. Die Elementverteilungsanalyse von C belegt, dass die Oxidschicht das nichtoxidische Grundmaterial nicht vollständig bedeckt. Die geringe C-Menge könnte auch aus der Rissentstehung in der Oxidschicht bzw. aus der Freisetzung des nichtoxidischen Grundmaterials resultieren. Das Bild 3.2.9 zeigt die REM-Aufnahme nach einer Oxidation von 16 Stunden bei 800 °C mit entsprechenden Elementverteilungsbildern. Bei 800 °C nimmt die Ti-Menge mit zunehmender Oxidationsdauer in der Oxidschicht zu, während Silicium unter dem schneller wachsenden Titanoxid bzw. Rutil verschwindet (Bild 3.2.8 bis Bild 3.2.10). Mit zunehmender Oxidationsdauer nimmt auch die Kristallinität der Oxidschicht zu. Dies deutet auf die Zunahme der Rutil-Menge in der Oberfläche mit zunehmender Oxidationsdauer hin. Dies ist eine Übereinstimmung mit röntgenographischen Untersuchungen, wo Rutil als einzige kristalline Phase identifiziert wurde. Bor konnte in geringen Mengen vor allem bei geringerer Oxidationsdauer beobachtet werden.

In der Literatur wird eine Tendenz der Oxide SiO_2 und B_2O_3 zur Bildung eines Borosilicatglases beschrieben [XIA99, ACC54]. B- bzw. B_2O_3 -Zusätze führen infolge einer homogenen Glasphasenbildung mit SiO_2 vor allem bei hohen Temperaturen bis 1200 °C [SCH79/II] zur Zunahme der Oxidationsrate von SiC [WIE60] und damit zur Abnahme der Viskosität von SiO_2 . Hierbei wird offenbar die Diffusion erleichtert. Mit Erhöhung der Temperatur über 1200 °C verdampft B_2O_3 aus den Glasschichten [SCH79/II]. Auf den voroxidierten Flächen wurde bei Raumtemperatur ebenfalls eine röntgenographische Phasenanalyse durchgeführt (Gerät: Philips PW 1710). Die Auswertung der Ergebnisse zeigt neben dem Ausgangsmaterial als einzige neu-gebildete kristalline Phase ebenfalls Rutil (Bild 3.2.11). Es konnte kein kristallines SiO_2 oder B_2O_3 nachgewiesen werden. Dies führt zu der Annahme, dass die Oxide SiO_2 und B_2O_3 amorph vorliegen, wahrscheinlich unter Bildung eines $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -Glases (s. T_g in Tabelle 3.2.4). Piquero et al. [PIE95] berichten, dass das während der statischen Oxidation von RCVD-SiC- B_4C gebildete $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -Glas bis zur einer Temperatur von 900 °C einen besseren Oxidationsschutz darstellt als die auf SiC gebildete SiO_2 -Schicht oder die auf TiC gebildete TiO_2 -Schicht.

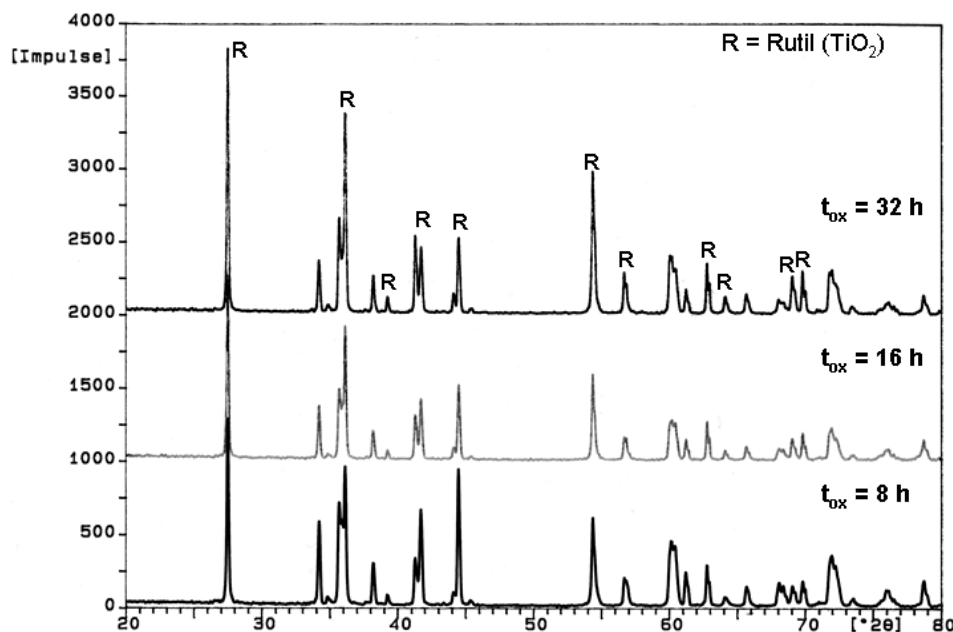


Bild 3.2.11: Phasenanalyse auf den voroxidierten SiC-TiC-TiB₂-Proben nach unterschiedlicher Voroxidationsdauer

Die Erhöhung der Voroxidationsdauer hat qualitativ keinen Einfluss auf den Phasenbestand. Allerdings ändert sich die Menge der Phasenanteile auf der Probenoberfläche. Die quantitative Abschätzung der kristallinen (ohne Berücksichtigung des amorphen Anteils auf der Oberfläche) Phasenbestandteile nach 8, 16 und 32 Stunden Voroxidationsdauer zeigt eine parabolische Zunahme des Rutil-Anteils mit zunehmender Oxidationsdauer (Bild 3.2.12).

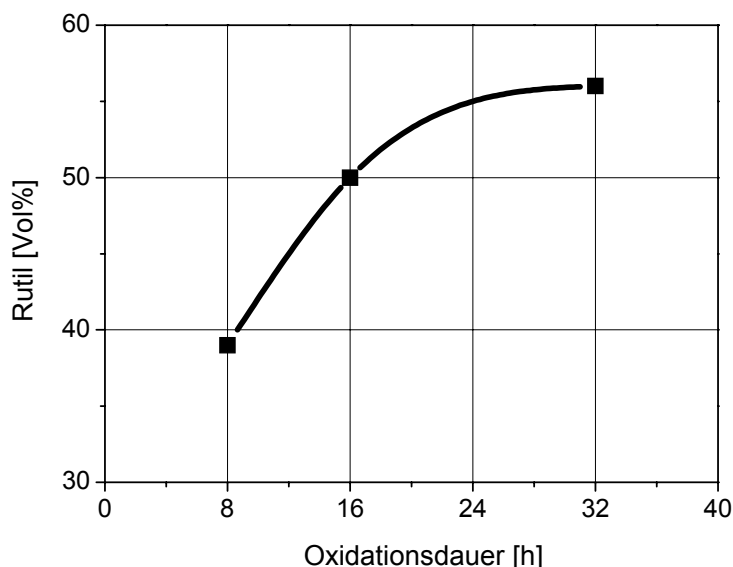


Bild 3.2.12: Volumenanteil der Rutilmenge im Phasenbestand i.A.v. der Oxidationsdauer

Die Untersuchungen bezüglich des statischen Oxidationsverhaltens von S50 zeigen, dass TiO_2 kristallin und SiO_2 sowie B_2O_3 bzw. ein mögliches $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas amorph vorkommen. In Tabelle 3.2.4 sind einige mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Oxide zusammengefasst.

Tabelle 3.2.4: Einige Oxide mit ihren mechanischen und physikalischen Eigenschaften bei RT

Oxid	SiO_2 (Hoch-Cristobalit)	SiO_2^{***} (amorph)	TiO_2 (Rutil)	B_2O_3	Borosilicatglas
Eigenschaften					
ρ [g/cm ³]	2,2 ⁶	2,2 ¹	4,25 ¹	2,46	2,2
T_{sm} [°C]	1726 ¹	1726 ¹	1850 ¹	450	800 ²
Kristallklasse	tetragonal ⁶	amorph	tetragonal	hexagonal	amorph
α (RT-1000°C) [10 ⁻⁶ /K]	0,5 ¹	n.b.	9,2 ¹	5	3,25
λ [W/mK]	1,4 ¹	n.b.	5-8	n.b.	1,1
c_p [J/gK]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,85
E [GPa]	39,1 ¹	72,1 ⁵ -74 ⁷	206 ¹	57	60-64
K_{IC} [MPa ^{1/2}]	n.b.	0,73 ⁵ -0,76 ⁷	6,1 ⁵	1,45	0,77
HV	1000 ¹	850 ¹ (HV ₅₀₀)	879 ¹ (HK)	n.b.	4,1(HK. [GPa])
Nanohärte (H_n) [GPa]	n.b.	10,6 ³	n.b.	n.b.	n.b.
Poissons-zahl (ν)	n.b.	0,17	n.b.	n.b.	n.b.

¹ [MAT03], ² Erweichungspunkt, ³ [ZUM01], ⁴ [PAU68], ⁵ aus der NIST-Datenbank www.ceramics.nist.gov, ⁶[MAT93], ⁷ [STO94]

Innerhalb einer Versuchsreihe wurden die nach der statischen Oxidation entstandenen Oxidschichten mittels eines Flugzeitmassenspektrometers (TOF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry; Gerät: PHI TRIFT III, Physical Electronics) auf ihre Schichtdicke hin untersucht. Die Informationstiefe bei dieser Methode ist relativ gering und umfasst abhängig von der Energie und der Intensität des Ionenstrahls nur die oberste monoatomare Schicht [HAN89]. Somit dient die Methode der Charakterisierung der auf der Oberfläche vorhandenen Elemente. Durch Absputtern und wiederholtes Messen kann ein Tiefenprofil der Werkstoffoberfläche erstellt werden. Die Funktionsweise bzw. Messtechnik bei der TOF-SIMS-Methode kann wie folgt beschrieben werden. Bei der Bestrahlung einer Festkörperoberfläche mit Ionen (hier Ga^+ -Ionen) werden sekundäre Teilchen erzeugt, die neutral oder geladen sein können. Die geladenen Teilchen (Sekundärionen) können mit einem Massenspektrometer nachgewiesen werden. Das Verhältnis von Ladung zur Masse der erzeugten Ionen kann mit Flugzeitmethoden bestimmt werden [RAI92]. Die Ionen werden mit Vervielfachern einzeln gezählt. Folgende Tabellen (Tabelle 3.2.5-6) geben die Parameter zum Absputtern und Analysieren der Oxidschicht wieder.

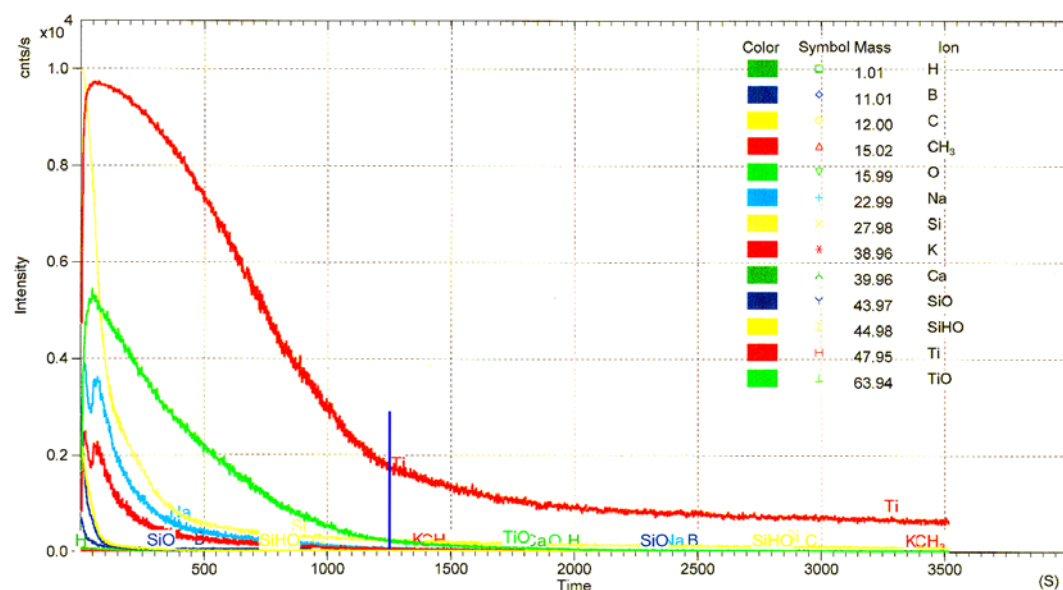
Tabelle 3.2.5: Sputterparameter

Gun	Ar
Spannung [keV]	5
Stromstärke [nA]	140,00
Fläche [μm^2]	100x100
Primäre Dosis [Ionen/ cm^2]	$4,14 \cdot 10^{18}$

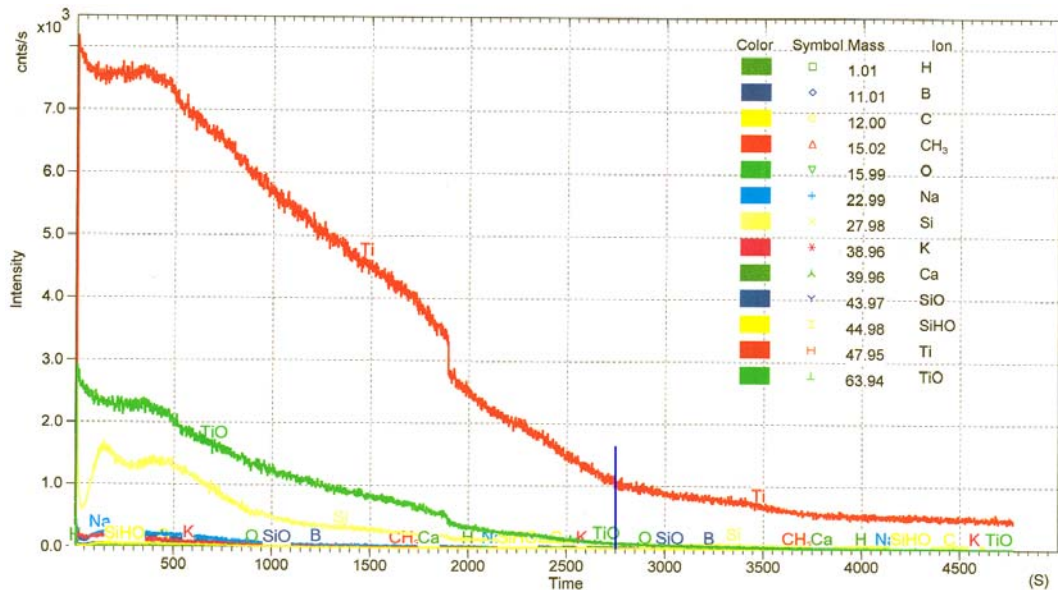
Tabelle 3.2.6: Analysenparameter

Gun	Ga
Spannung [keV]	15
Stromstärke [pA]	0,70
Fläche [μm^2]	49,8x49,8

Die Sputterrate der Oxidschicht wurde experimentell ermittelt. Hierbei wurde die Oxidschicht durch Absputtern und wiederholtes Messen ihrer Bestandteile bis zum Erreichen des nichtoxidierten Grundmaterials abgesputtert. Nach Erreichen des Grundmaterials wurde die Schichtdicke profilometrisch bestimmt. Danach ergibt sich für die Oxidschicht auf S50 eine Sputterrate von 3,9 nm/s. Bild 3.2.13 zeigt repräsentativ zwei TOF-SIMS-Analysen des Oxidschichtprofils.



a) Oxidschichtanalyse nach einer Voroxidationsdauer von 2 Stunden



b) Oxidschichtanalyse nach einer Voroxidationsdauer von 32 Stunden

Bild 3.2.13: TOF-SIMS-Analyse des Oxidschichtprofils nach einer Voroxidationsdauer von 2 (a) und 32 Stunden (b) auf S50 (S50 = SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol %)

Das Ende der Oxidschicht bzw. das Erreichen des Grundmaterials bei der jeweiligen Analyse wurde im Diagramm markiert (s. blaue Linie). Der Verlauf der Ti-Kurve im Bild 3.2.13b zeigt nach einer Oxidationsdauer von 32 Stunden eine plötzliche Veränderung innerhalb der Oxidschicht. Dies ist auf die starke Rauigkeit der Oxidschichtoberfläche bei dieser Oxidationsdauer zurückzuführen.

Bild 3.2.14 zeigt eine Auswertung der Ergebnisse der TOF-SIMS-Analyse zur Bestimmung der Oxidschichtdicke als Funktion der Oxidationsdauer (t_{ox}) bei 800 °C. Das statische Oxidationsverhalten des S50-Verbundwerkstoffes bei 800 °C zeigt mit zunehmender Versuchsdauer eine Verlangsamung des Oxidschichtwachstums. Nach einer Oxidationsdauer von 32 Stunden erreicht die Oxidschicht eine Dicke von 10,7 µm.

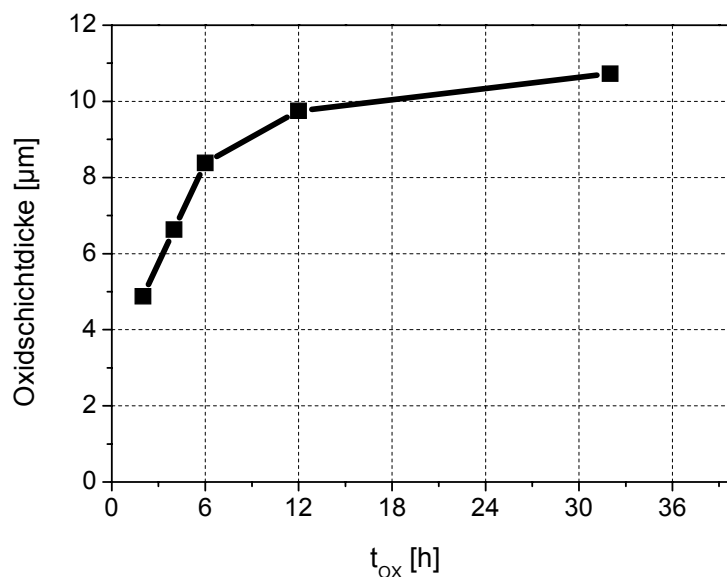


Bild 3.2.14: Erhöhung der Oxidschichtdicke mit zunehmender Oxidationsdauer auf S50 bei 800 °C

Um den Einfluss einer Oxidschicht auf die tribologischen Eigenschaften herauszufinden, wurden die voroxidierten Proben unter Gleitverschleißbedingungen bei 800 °C untersucht (vgl. Kapitel 3.3.3 und 3.4.3).

Bild 3.2.15 zeigt auf der Basis der gewonnenen Informationen eine Modellvorstellung des Oxidationsverhaltens des S50-Verbundwerkstoffes.

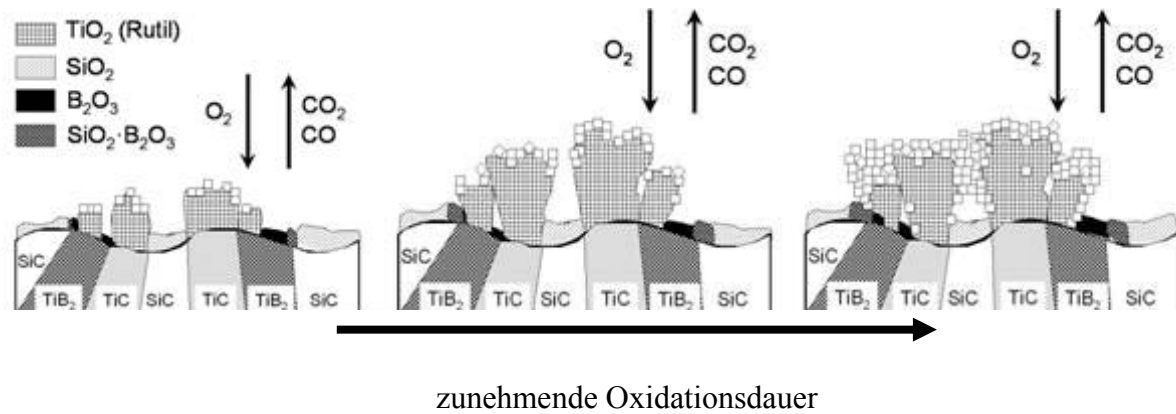


Bild 3.2.15: Modell zum statischen Oxidationsverhalten von S50 (SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol%) bei 800 °C mit zunehmender Oxidationsdauer

Die Oxidationsgeschwindigkeit der Probekörper in einem Tribosystem kann eine dominierende Rolle bei den Verschleißmechanismen spielen. Die Erhöhung der Systemtemperatur beschleunigt die Oxidationsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Oxidmenge in der Grenzfläche können die Eigenschaften der Oxide wie z.B. Schmelztemperatur, Härte und Adhäsivität zum Ausgangsstoff und die Kristallinität bzw. die Kristallstruktur eine führende Rolle für das tribologische Verhalten übernehmen. Die Ergebnisse der Untersuchungen über das statische Oxidationsverhalten im System SiC-TiC-TiB₂ haben ergeben, dass die monolithische S100-Keramik mit zunehmender Oxidationsdauer ein geringeres Oxidwachstum zeigt als der S50-Partikelverbundwerkstoff.

3.3 Tribologisches Verhalten unter Schwingungverschleißbedingungen

Experimente unter Schwingungverschleißbedingungen wurden unter Variation der Probekörperzusammensetzung im Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂ durchgeführt. Dabei wurde bei Raumtemperatur unter ungeschmierten Bedingungen auch die relative Feuchte variiert. An ausgesuchten Zusammensetzungen wurde auch der Einfluss des Gleitweges, der Kohlenstoffadditivmenge, der Porosität sowie des Gefüges untersucht. Bei hohen Temperaturen wurde unter Konstanzhaltung der anderen Versuchsparameter der Einfluss der Probekörperzusammensetzung auf das Reibungs- und Verschleißverhalten untersucht. Als Gegenkörper wurden SSiC- und α -Al₂O₃-Kugeln eingesetzt.

3.3.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Alle Schwingungverschleißversuche wurden mit einer Kugel/Ebene-Probenanordnung durchgeführt. Bild 3.3.1 zeigt das bei der BAM entwickelte Schwingungverschleißtribometer für Raumtemperaturuntersuchungen [KLA95, KLA85]. Durch Einkapselung des Tribometers mittels eines Kunststoffgehäuses ist eine geschlossene Atmosphäre bzw. die Variation der relativen Feuchte im Tribosystem möglich.

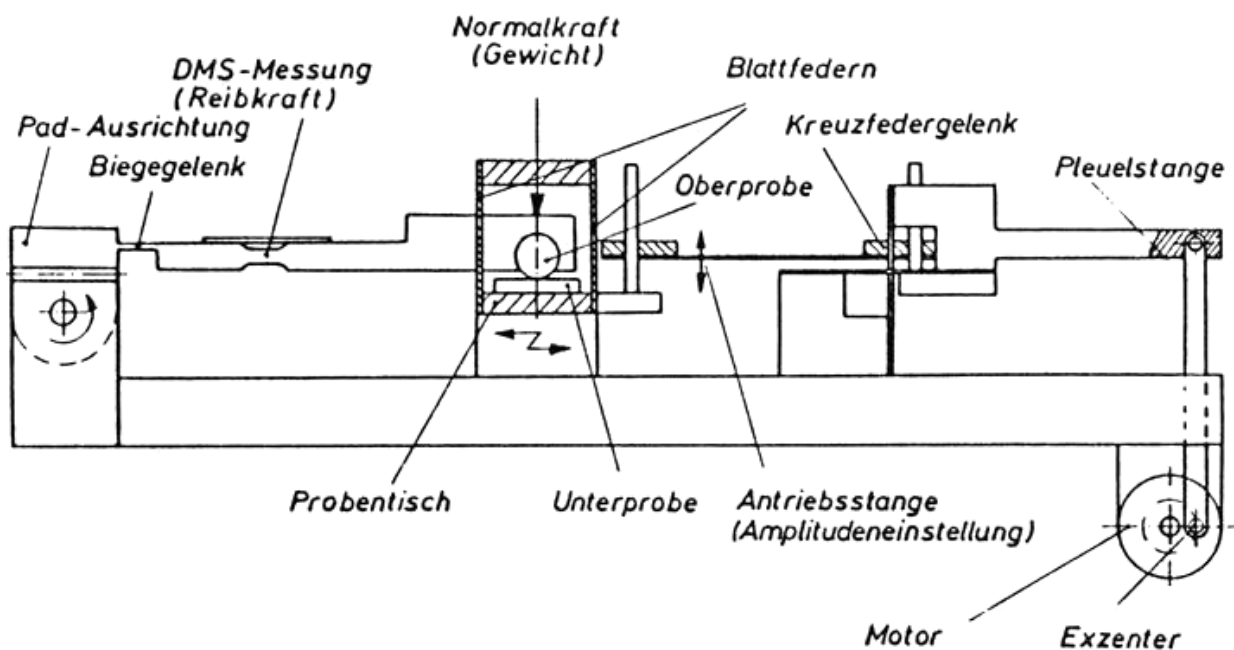


Bild 3.3.1: Schematischer Aufbau des Schwingungverschleißtribometers für Raumtemperaturversuche [KLA95]

Die Schwingungverschleißversuche bei hohen Temperaturen wurden an einem SRV-Hochtemperaturtribometer nach DIN 51834-1 durchgeführt. Die Anordnung der Prüfkörper ist in Bild 3.3.2 sowohl schematisch als auch im Foto dargestellt. Die Temperaturerhöhung erfolgt hier über eine elektrische Widerstandsheizung unterhalb des Probenstisches. Die Messung der Temperatur läuft über ein Thermoelement, das in der Versuchskammer eingebaut ist.

Bild 3.3.3 zeigt eine Modelldarstellung des Tribosystems mit Probenanordnung für Schwingungverschleiß- und Gleitverschleißversuche. In technischen Systemen sind die Ausgangsgrö-

ßen die Nutzgrößen [CZI92]. In einem Tribosystem werden die Eingangsgrößen über die Systemstruktur in Nutzgrößen umgewandelt. Die Verlustgrößen stellen hierbei die tribologischen Parameter Reibungszahl und Verschleißkoeffizient dar.

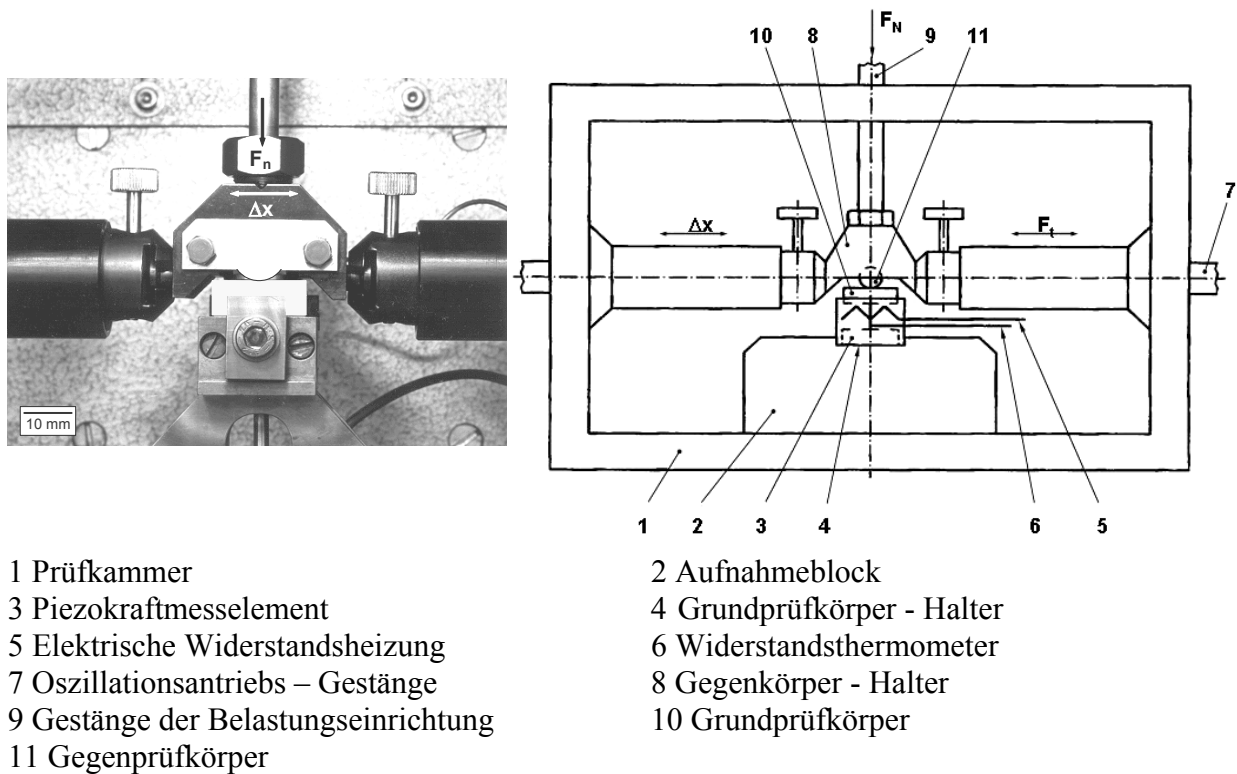


Bild 3.3.2: Foto und schematische Darstellung des SRV-Hochtemperaturtribometers

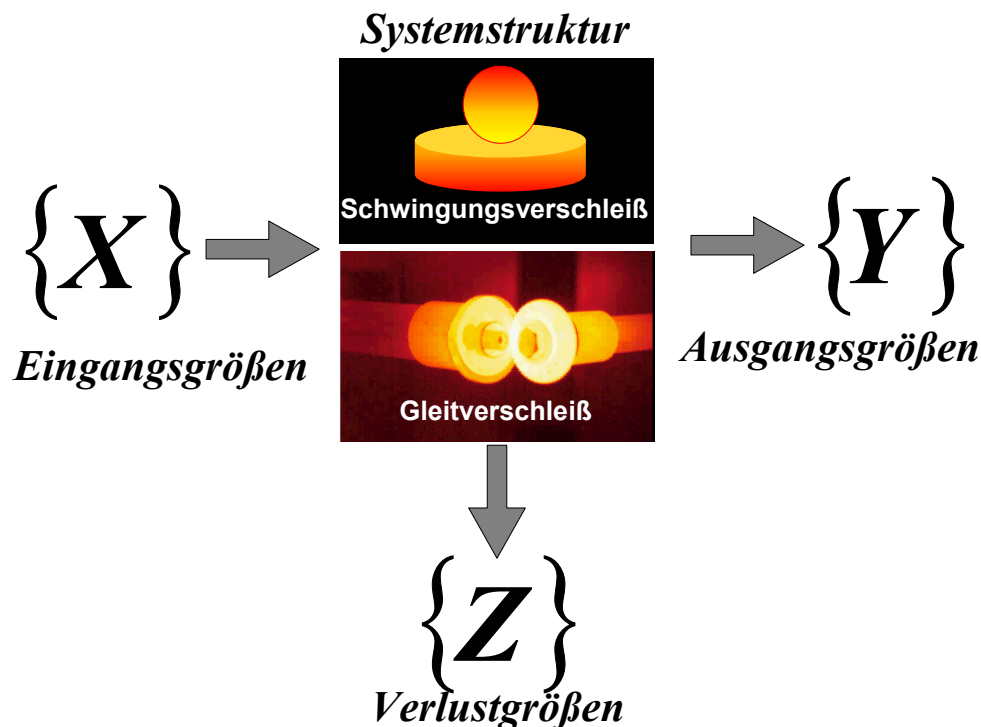


Bild 3.3.3: Das Tribosystem mit Systemstruktur für Schwingungsverschleiß- und Gleitverschleißuntersuchungen

Die Versuchsparameter für Schwingungverschleißversuche sind in Tabelle 3.3.1 zusammengestellt.

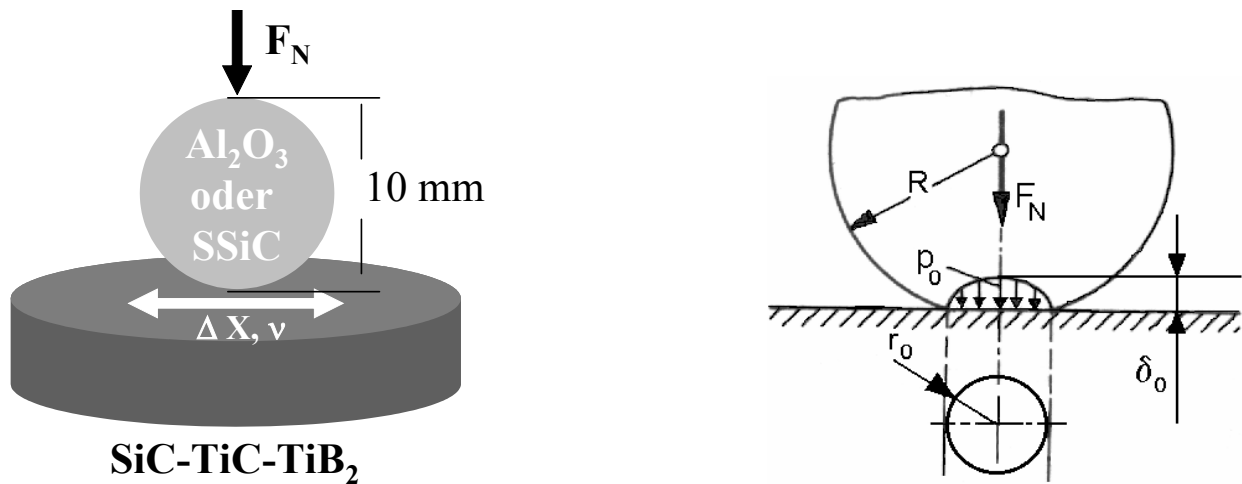
Tabelle 3.3.1: Prüfparameter zur Untersuchung des Schwingungverschleißverhaltens

{X} Eingangsgrößen:	
- Beanspruchungsart	oszillierende Gleitbewegung
- Bewegungsablauf	zyklisch
- Normalkraft (F_N)	10 N
- Schwingweite (Δx)	0,2; 0,8 mm
- Zyklenzahl (n)	10^5 ; $6 \cdot 10^5$; 10^6
- Frequenz (v)	10; 20 Hz
- Geschwindigkeit (v)	0,008 m/s usw. (Durchschnittsgleitgeschwindigkeit wird berechnet durch:
$v = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot v}{1000}$	
- Temperatur (T)	RT; 250 (200); 500 (600); 800 (750) °C
- Gleitweg (s)	40 bis 960 m
- Voroxidationstemperatur	800 °C
- Voroxidationsdauer	2; 4; 8; 16; 32 h
Systemstruktur:	
- Grundkörper	Kugel (pin), SiC; Al_2O_3
-- Eingriffsverhältnis	100 %
- Gegenkörper	Ebene (disk); Werkstoffe aus dem System SiC-TiC-TiB ₂
-- Eingriffsverhältnis	≤ 2 %
- Umgebungsmedium	Laborluft
- relative Luftfeucht (r.F.)	1 bis 100 % (bei RT)
- Zwischenstoff	ohne
- Reibungszustand	Festkörperreibung
- Flächenpressung (p_0)	z.B. p_0 (SiC/S50) = 1576 N/mm ² ; p_0 (Al_2O_3 /S50) = 1529 N/mm ²
{Z} Verlustgrößen:	
werden quantifiziert durch:	
- Reibungszahl (f)	
- Verschleißkoeffizient (k)	
{Y} Nutzgrößen:	z.B.: Bewegung, Kraft, Drehmoment und Mechanische Energie

Vor dem Versuch wurden alle Proben poliert ($R_a \leq 0,09 \mu\text{m}$). Während des Versuches wurden die tribologischen Messgrößen Reibungskraft (F_R) und linearer Gesamtverschleiß W_l kontinuierlich gemessen und mit einem PC-System aufgezeichnet. Nach jedem Versuch wurden die planimetrischen Verschleißbeträge an beiden Proben des Tribokontaktes profilometrisch durch Abtastung der Verschleißspur mit einer Diamantspitze ermittelt. Daraus lassen sich der auf Laufweg und Last normierte Einzel- und Gesamtverschleißkoeffizient ermitteln. Die Beschreibung des stationären Reibungsverhaltens erfolgte durch Mittelwertbildung der Reibungszahlen der zweiten Versuchshälfte.

3.3.2 Probengeometrie und Berechnungsgrundlagen

Vor dem Versuchsbeginn tritt an der Gleitpaarung Stift /Scheibe durch die Normalkraft F_N eine Kontaktdeformation δ_0 der stationären Scheibe mit der rotierenden Scheibe auf, wodurch eine Kontaktfläche (A_0) und ein Kontaktradius (r_0) zu definieren ist. Die Ermittlung dieser Faktoren hängt von der Startbedingung am Kontaktpunkt ab.



a) b)
Bild 3.3.4: Kugel/Ebene-Testkonfiguration (a) und Punktkontakt nach Hertz (b) [BEI95]

Die Berechnung der Kontaktbedingungen erfolgt nach folgenden Gleichungen (Gl. 3.3.1-5).

$$\frac{1}{E_{\text{ges}}} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad \text{Gl. 3.3.1}$$

$$r_0 = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{4} \cdot \frac{F_N \cdot R}{E_{\text{ges}}} \right)} \quad \text{Gl. 3.3.2}$$

$$\delta_0 = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot F_N^2}{16 \cdot E_{\text{ges}}^2 \cdot R}} \quad \text{Gl. 3.3.3}$$

$$A_0 = \pi \cdot r_0^2 \quad \text{Gl. 3.3.4}$$

$$p_0 = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt[3]{\frac{6 \cdot E_{\text{ges}}^2 \cdot F_N}{R^2}} \quad \text{Gl. 3.3.5}$$

Tabelle 3.3.2 zeigt die Startbedingungen für zwei ausgesuchte Tribopaarungen mit SiC und Al_2O_3 als Kugel. Daraus ist es ersichtlich, dass die Tribopaarung mit der SiC-Kugel eine um ca. 3 % höhere Flächenpressung zu Beginn des Versuches besitzt als die Al_2O_3 -Kugel.

Tabelle 3.3.2: Startbedingungen für tribologische Versuche

Paarung	E_{ges} [MPa]	r_0 [mm]	A_0 [mm ²]	δ_0 [μm]	p_{max} [MPa]
SSiC/S50	224 802	0,055	0,01	0,606	1 576
Al ₂ O ₃ /S50	214 974	0,056	0,01	0,624	1 529

Die mathematische Auswertung der Verschleißexperimente und die Berechnung des normierten Gesamtverschleißkoeffizienten erfolgt auf der Basis der volumetrischen Verschleißbeträge an beiden Prüfkörpern mit den folgenden Gleichungen (Gl. 3.3.6-Gl. 3.3.9).

$$\text{Kugel: } W_{v,\text{Kugel}} = \frac{\pi \cdot d_1^2 \cdot d_2^2}{64} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right) = \frac{\pi \cdot d_2^2}{8} \cdot W_{l,\text{Kugel}} \quad \text{Gl. 3.3.6}$$

$$\text{Scheibe: } W_{v,\text{disk}} = \frac{\pi \cdot d_1^2 \cdot d_2^2}{64 \cdot R'} + \Delta x \cdot W_q = \frac{\pi \cdot d_2^2}{8} \cdot W_{l,\text{disk}} + \Delta x \cdot W_q \quad \text{Gl. 3.3.7}$$

$$W_v = W_{v,\text{Kugel}} + W_{v,\text{disk}} \quad \text{Gl. 3.3.8}$$

$$k = \frac{W_v}{F_N \cdot s} = \frac{W_v}{F_N \cdot 2 \cdot \Delta x \cdot n} \quad \text{Gl. 3.3.9}$$

d_1 = Durchmesser der Verschleißspur auf der Kugel, senkrecht zur Gleitrichtung
 d_2 = Durchmesser der Verschleißspur auf der Scheibe, senkrecht zur Gleitrichtung
 R = Radius der Kugel
 R' = Radius der gekrümmten Verschleißspur, bestimmt aus dem Profil
 $W_{l,\text{Kugel}}$ = linearer Verschleiß an der Kugel
 $W_{l,\text{disk}}$ = linearer Verschleiß an der Scheibe
 W_q = Planimetrischer Verschleiß an der Scheibe

3.3.3 Schwingungverschleißverhalten bei Raumtemperatur

Über die tribologischen Eigenschaften im Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂ bei Raumtemperatur, sowie den Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Reibungszahl und die Verschleißrate liegen Ergebnisse aus der Literatur vor [WAE96/II, WAE98/II, SAS89, DON95]. Die aufgeführten Untersuchungsergebnisse bei Raumtemperatur dienen zur Vollständigkeit der tribologischen Untersuchungen im System SiC-TiC-TiB₂.

Alle Paarungen zeigen mit zunehmender relativer Luftfeuchte eine Abnahme der Reibungszahl. Dies wird vor allem auf die tribochemischen Reaktionen zurückgeführt, die durch die Einwirkung von Wasserdampf entstehen. Untersuchungen zur statischen Oxidation von SiC haben ergeben, dass die Anwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre die Oxidationsrate erhöht

[HAS88]. Dies führt zur Beschleunigung der Sauerstoffdiffusion und der Lösung der OH^- -Ionen durch die Oxidschicht [DON95].

Der Gleitweg bzw. die Prüfdauer kann das tribologische Verhalten positiv oder negativ beeinflussen [WAE03]. Bei zu kurz gewählten Versuchszeiten ergeben sich häufig durch Einlaufvorgänge bestimmte Werte, die nicht das stationäre Verhalten beschreiben. Es wurden daher vergleichende Versuche mit zwei unterschiedlichen Laufzeiten ($n = 10^5$ und $6 \cdot 10^5$ Zyklen) mit einer Al_2O_3 -Kugel als Gegenkörper bei einer Frequenz von 10 Hz in trockener, normaler und feuchter Luft durchgeführt. Dabei wurde eine Schwingweite von 0,8 mm eingestellt. Der Gesamtverschleißkoeffizient wurde aus dem volumetrischen Gesamtverschleißbetrag berechnet und beschreibt das Verschleißverhalten des Systems.

Die Ergebnisse der „kurzen“ und „langen“ Versuche sind in Bild 3.3.5 graphisch dargestellt. Es ergeben sich nahezu für alle Paarungen mehr oder weniger deutliche Verringerungen des Gesamtverschleißkoeffizienten mit zunehmender Prüfdauer. In den Fällen, in denen eine deutliche Verringerung auftritt, ist dieses Verhalten durch eine Anfangsphase mit erhöhter Verschleißrate bestimmt, während in den Fällen, in denen die Werte der kurzen und langen Versuche übereinstimmen, über den gesamten Versuch eine konstante Verschleißrate dominiert. Aus den in Bild 3.3.5 zusammengestellten Ergebnissen können verschiedene Tendenzen abgelesen werden:

- in den meisten Fällen ist der Gesamtverschleißkoeffizient in längeren Versuchen kleiner als in den kurzen Versuchen. Das kann erklärt werden durch eine Einlaufphase mit erhöhter Verschleißrate. Nur Versuche mit längerer Laufzeit ermöglichen eine Bestimmung des stationären Verhaltens.
- Die Verbundwerkstoffe SiC-TiC, SiC-TiB₂ [WAE96] und SiC-TiC-TiB₂ zeigen unter allen Umgebungsbedingungen einen signifikant geringeren Verschleiß als SiC.
- Für SiC wird eine starke Abhängigkeit des Verschleißes von der Luftfeuchte festgestellt, mit stark abnehmendem Verschleiß bei zunehmender Luftfeuchte.

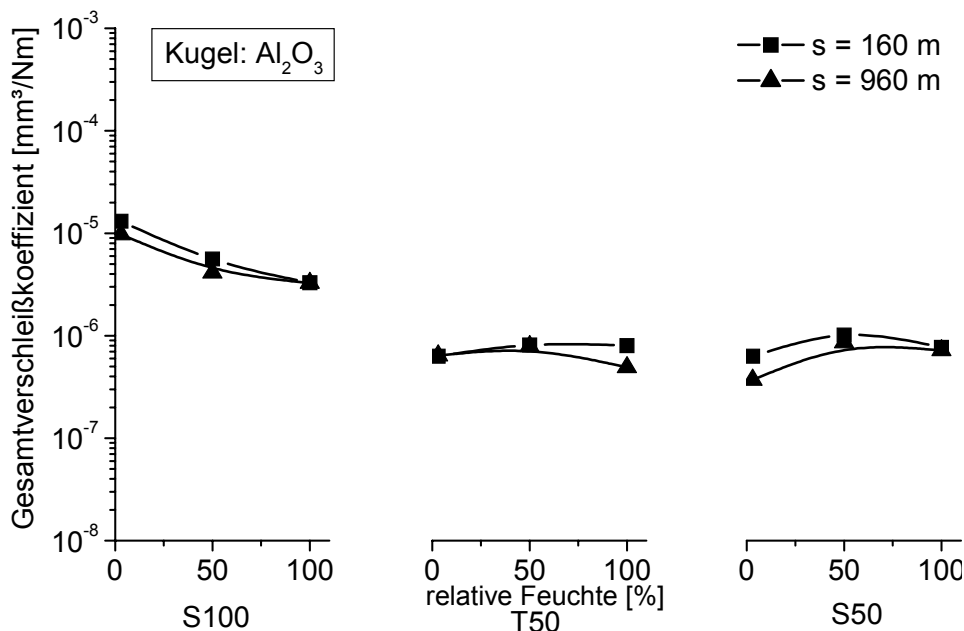


Bild 3.3.5: Gesamtverschleißkoeffizienten der Gleitpaarungen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S100}$ (S100 = SSiC), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{T50}$ (T50 = SiC-TiC: 50:50 mol %) und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S50}$ (S50 = SiC-TiC-TiB₂: 50:25:25mol%) unter ungeschmierten Bedingungen für verschiedene relative Luftfeuchte [WAE98/II]

Die in trockener Luft während der Versuche registrierten Verläufe von linearem Gesamtverschleiß W_1 und Reibungszahl f für die Paarung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S100}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S50}$ sind in Bild 3.3.6 dargestellt.

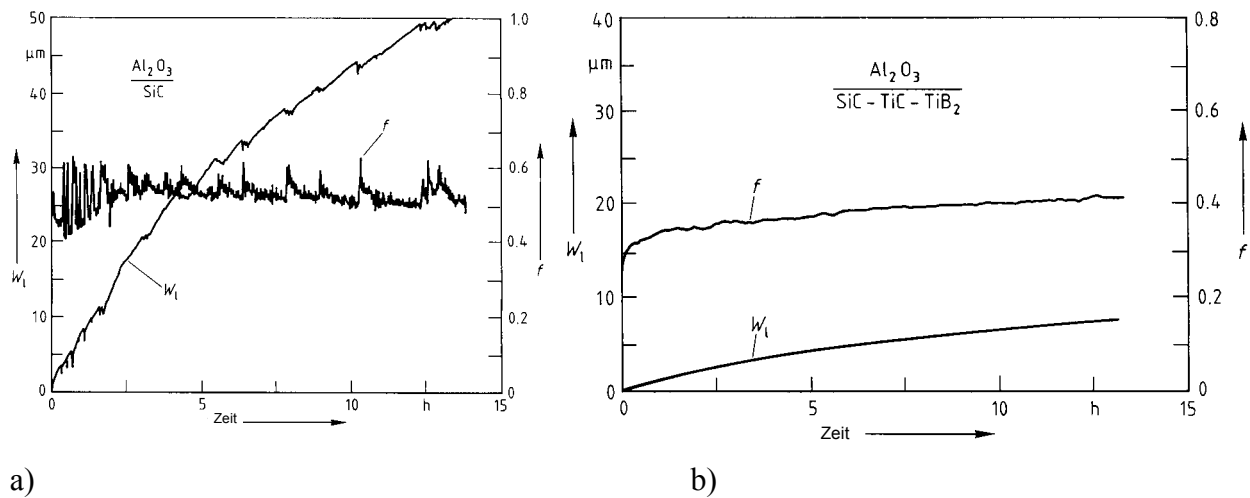


Bild 3.3.6: Zeitlicher Verlauf von linearem Gesamtverschleiß W_1 und Reibungszahl f für Versuche mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S100}$ (a) und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S50}$ (b) in trockener Luft [WAE98/II]

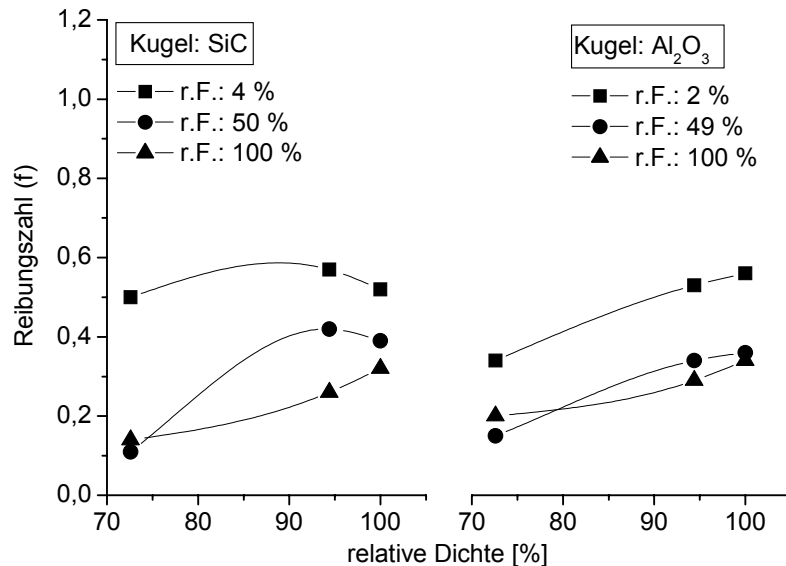
Der Verschleiß zeigt in beiden Fällen die für die Kontaktgeometrie Kugel/Ebene typische (wurzelförmige) Krümmung und ist für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S100}$ deutlich größer als für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S50}$. Die Reibungszahl (f) ist für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S50}$ mit $f \approx 0,4$ nur geringfügig niedriger als für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S100}$ mit $f \approx 0,5$, zeigt allerdings einen wesentlich glatteren Verlauf. Der Verlauf der Reibungszahl bei der Paarung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S100}$ zeigt teilweise kurzzeitige Maxima die im Laufe des Versuches wieder verschwinden. Dieses Verhalten wird von Wäsche et al. [WAE98/II] auf die Unbeständigkeit der in der Grenzfläche entstandenen Zwischenschicht zurückgeführt, die immer wieder neugebildet wird. Folglich führt die permanente Neubildung der Grenzschicht bzw. der kontinuierliche Abtrag der Zwischenschicht zum Verschleißanstieg, der am Verlauf des linearen Verschleißes deutlich wird.

Die nachfolgenden Versuche wurden unter Konstanthaltung anderer Parameter bei einer Schwingweite von 0,2 mm mit einer Zyklenzahl von 10^6 und einer Frequenz von 20 Hz durchgeführt. Der Einfluss der Porosität auf das Reibungs- und Verschleißverhalten wurde an der Zusammensetzung S34 (SiC-TiC-TiB_2 ; 34:33:33 mol %) untersucht. Durch die Variation vom Pressdruck bei der Herstellung keramischer Grünkörper kann die relative Dichte bzw. die Porosität bei gleichem Sinterregime optimiert werden [YAR03]. Mit Hilfe dieser Methode wurden S34-Verbundwerkstoffe mit einer relativen Dichte von 72,6 %, 94,4 % und 99,9 % hergestellt. Die Triboversuche wurden an den Paarungen SiC/S34 und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S34}$ unter Variation der relativen Feuchte durchgeführt (Bild 3.3.7). Die Variation der Probekörperporosität bedeutet die Änderung der mechanischen Eigenschaften sowie der Oberflächenbeschaffenheit. Dies führt unter tribologischen Bedingungen zur Änderung der lokalen Flächenpressung. Die in der Grenzfläche vorhandenen Poren können als Reservoir dienen.

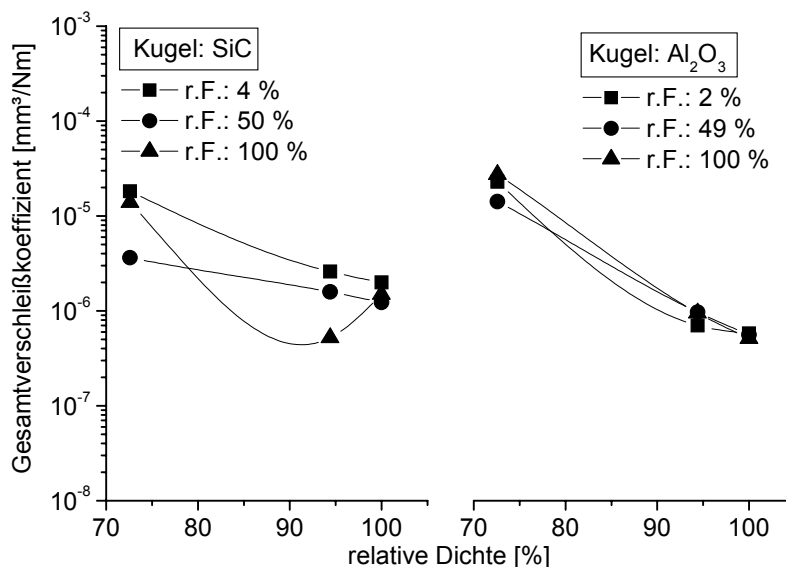
Bei beiden Tribopaarungen und bei allen relativen Feuchte-Werten zeigt die Reibungszahl einen Anstieg mit zunehmender relativer Dichte. Die Zunahme der relativen Dichte der Probekörper bedeutet gleichzeitig eine Abnahme ihrer Porosität. Die Paarung SiC/S34 bei einer relativen Feuchte von 4 % zeigt mit zunehmender relativer Dichte keine signifikante Veränderung der Reibungszahl. Im allgemeinen zeigt die Paarung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S34}$ im Vergleich zu SiC/S34 niedrigere Werte. Bei niedriger relativer Feuchte zeigen beide Tribopaarungen höhere Reibungszahlen, die

mit zunehmender relativer Feuchte abnimmt. Der Grund für niedrige Reibungszahlen bei hoher Porosität und hoher relativer Feuchte kann der Reservoireffekt der Poren in der tribologischen Kontaktfläche sein. Der Grund für den hohen Verschleiß

Im Gegensatz zur Reibungszahl zeigt der Gesamtverschleißkoeffizient bei allen relative Feuchte-Werten mit zunehmender relativer Dichte (abnehmende Porosität) eine Abnahme. Die Paarung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S34}$ zeigt bei dichten Proben (keine offene Porosität) niedrigeren Verschleiß als bei der Paarung $\text{SiC}/\text{S34}$.



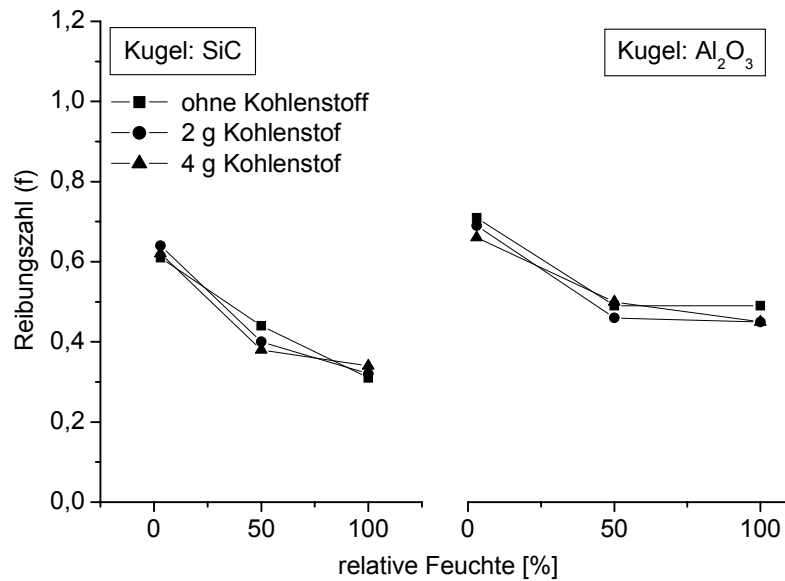
a) Reibungszahl als Funktion der relativen Dichte bei den Paarungen $\text{SiC}/\text{S34}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S34}$ unter Variation der relativen Feuchte



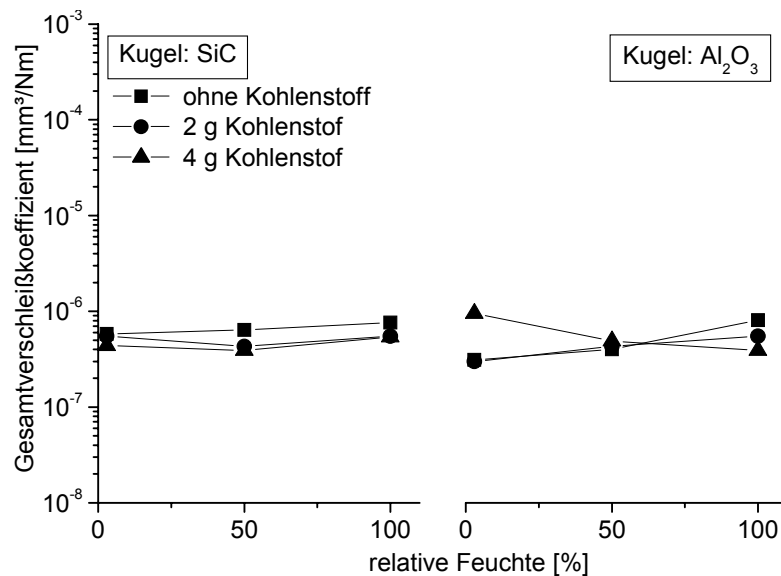
b) Gesamtverschleißkoeffizient als Funktion der relativen Dichte bei den Paarungen $\text{SiC}/\text{S34}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S34}$ unter Variation der relativen Feuchte

Bild 3.3.7: Einfluss der Porosität auf das Reibungs- (a) und Verschleißverhalten (b) unter Variation der relativen Feuchte der Tribopaarungen $\text{SiC}/\text{S34}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S34}$ ($\text{S34} = \text{SiC-TiC-TiB}_2$; 34:33:33 mol %)

Der Einfluss des Sinterhilfsmittels wurde durch die Variation der Kohlenstoffadditivmenge untersucht. In einem Bereich von 0 bis 4 g Kohlenstoff bezogen auf 100 g SiC-TiC-TiB_2 Anteile kein signifikanter Unterschied im Reibungs und Verschleißverhalten festgestellt (Bild 3.3.8).



a) Reibungszahl als Funktion der relativen Feuchte bei den Paarungen SiC/TB60 und Al₂O₃/TB60 unter Variation der Kohlenstoffadditivmenge



b) Gesamtverschleißkoeffizient als Funktion der relativen Feuchte bei den Paarungen SiC/TB60 und Al₂O₃/TB60 unter Variation der Kohlenstoffadditivmenge

Bild 3.3.8: Einfluss der Kohlenstoffadditivmenge auf das Reibungs- (a) und Verschleißverhalten (b) unter Variation der relativen Feuchte der Tribopaarungen SiC/TB60 und Al₂O₃/TB60 (TB60= SiC-TiC-TiB₂; 20:20:60 mol %)

Mittels *Spark-Plasma gesinterter Probekörper* werden in dieser Arbeit von den durch Gasdruck bzw. drucklos gesinterten Proben getrennt behandelt, da es durch verschiedene Herstellungsverfahren auch das tribologische Verhalten beeinflusst wird (Bild 3.3.9). Aufgrund dessen ist der Vergleich der Ergebnisse untereinander nur bedingt möglich. Bei Raumtemperatur wurden Schwingungverschleißversuche unter Variation der relativen Feuchte und der Zusammensetzung gegen SiC- und Al₂O₃-Kugeln als Gegenkörper durchgeführt. Die Reibungszahl zeigt bei den monolithischen Eckpunkten größere Unterschiede (Bild 3.3.10a). TiC zeigt mit einer Reibungszahl von $f = 0,25$ den niedrigsten Wert, während TiB₂ mit $f = 0,87$ den höchsten Wert besitzt. Bei allen anderen Zusammensetzungen liegt die Reibungszahl zwischen $0,38 \leq f \leq 0,72$. Der Gesamtverschleißkoeffizient zeigt bei Zusammensetzungen, die TiC enthalten, generell

einen niedrigeren Wert (Bild 3.3.10b). Hier wurde der niedrigste Wert mit $1,19 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt. Werkstoffe ohne TiC zeigen höhere Gesamtverschleißkoeffizienten mit $5,72 \cdot 10^{-6} \leq k \leq 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

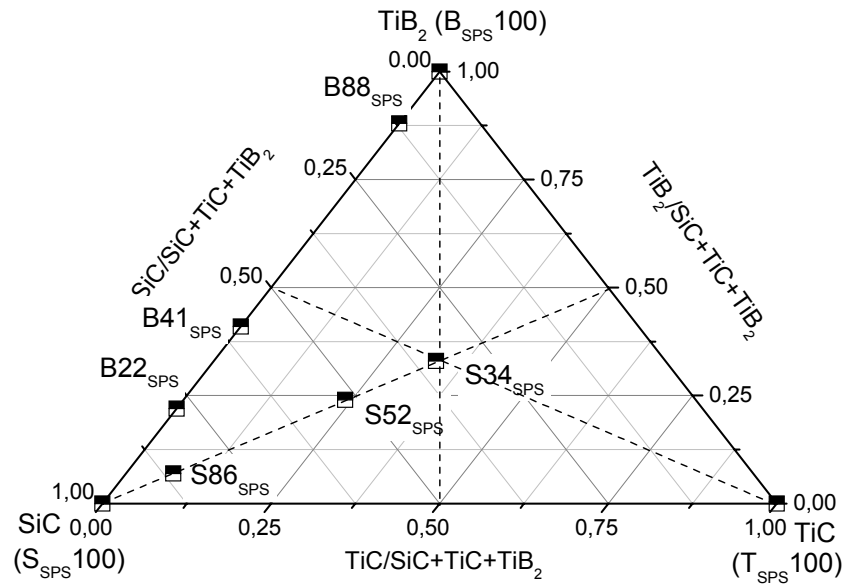
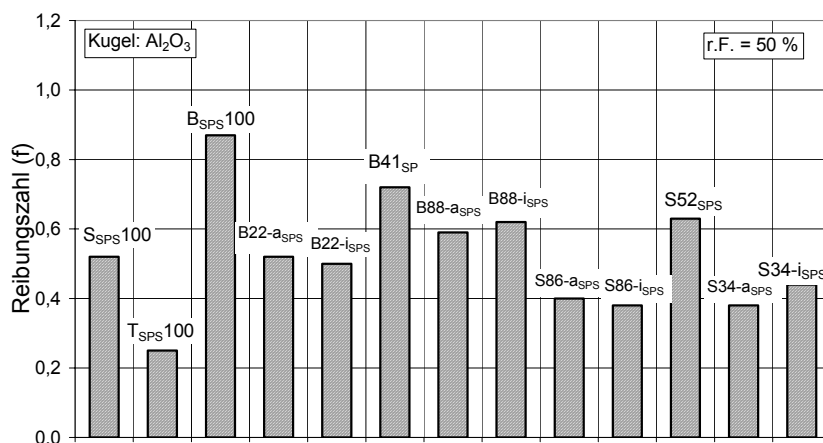
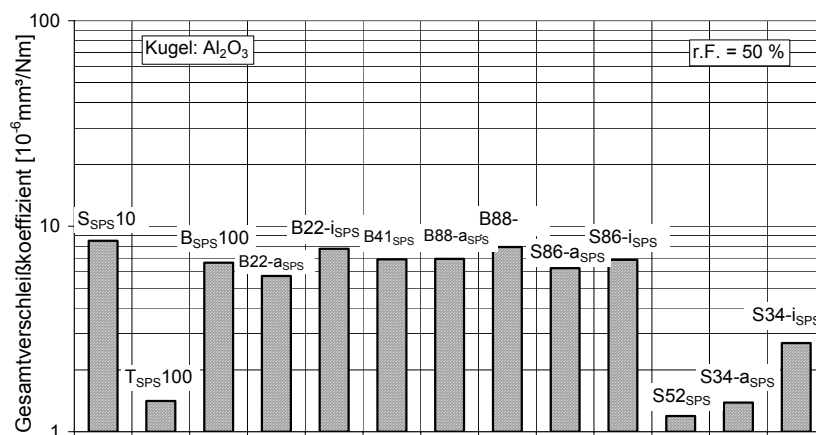


Bild 3.3.9: Zusammensetzung der bei Raumtemperatur untersuchten SPS-Proben



a) Reibungszahl



b) Gesamtverschleißkoeffizient

Bild 3.3.10: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) der mittels SPS hergestellten Proben unter der Probenanordnung Al_2O_3 (Kugel)/SPS-Probe(disk) bei einer relativen Feuchte von 50 %.

Der Einfluss des SiC-Anteils auf das Reibungs- und Verschleißverhalten wurde bei konstantem TiC:TiB₂-Verhältnis unter drei verschiedenen relative Feuchte-Bedingungen untersucht (Bild 3.3.11). Es wurden Kugeln aus SiC und Al₂O₃ eingesetzt. Die Paarung SiC/S100 zeigt einen wesentlich stärkeren Einfluss der relativen Feuchte als die restlichen Verbundwerkstoffe sowie die Al₂O₃/S100-Paarung. Die Reibungszahl zeigt generell bei allen Versuchen eine Abnahme mit zunehmender relativer Feuchte. Die Paarung SiC/S100 zeigt jedoch eine stärkere Abnahme der Reibungszahl bis auf $f = 0,09$, während die restlichen einen untereinander vergleichbaren Trend zeigen. Im allgemeinen liegt die Reibungszahl bei den Verbundwerkstoffen i.A.v. der relativen Feuchte zwischen $0,33 \leq f \leq 0,64$. Der Gesamtverschleißkoeffizient zeigt bei der S100-Probe sowohl mit SiC als auch mit Al₂O₃-Kugel einen abnehmenden Trend bei zunehmender relativer Feuchte. Die Variation der Phasenzusammensetzung bei den Verbundwerkstoffen zeigt keinen signifikanten Einfluss auf den Verschleiß, während der Einsatz der Al₂O₃-Kugel vergleichsweise niedrigere Werte liefert als die SiC-Kugel. Der Einfluss der relativen Feuchte ist bei allen Paarungen mit Verbundwerkstoffen vernachlässigbar gering. Bei den Versuchen mit Verbundwerkstoffen liegt der Gesamtverschleißkoeffizient zwischen $0,22 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm} \leq k \leq 2,05 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

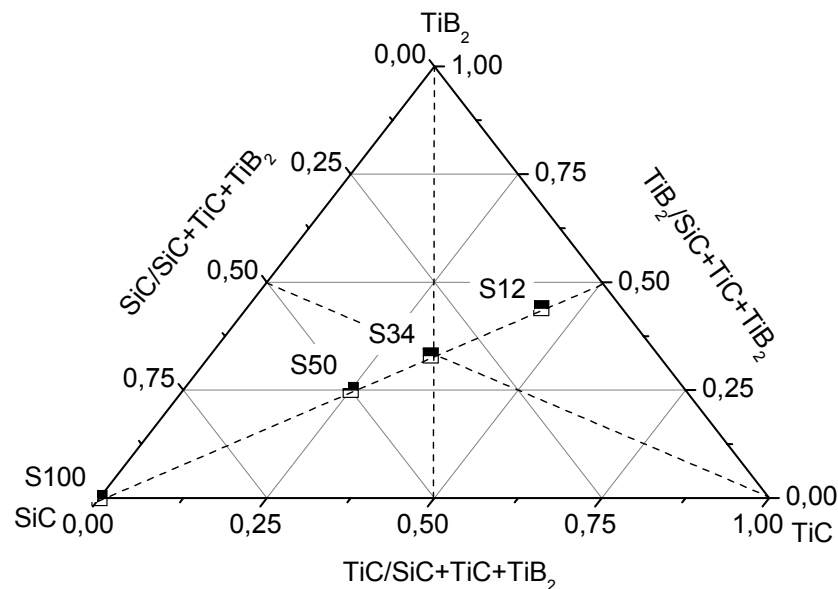
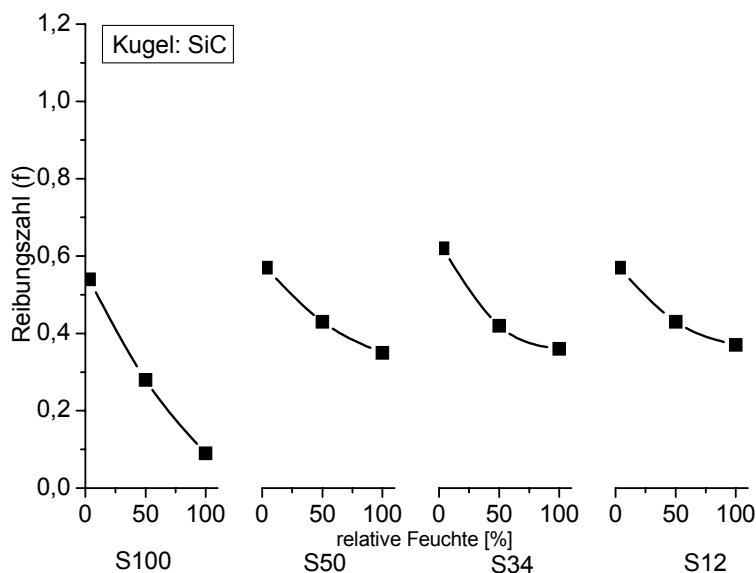
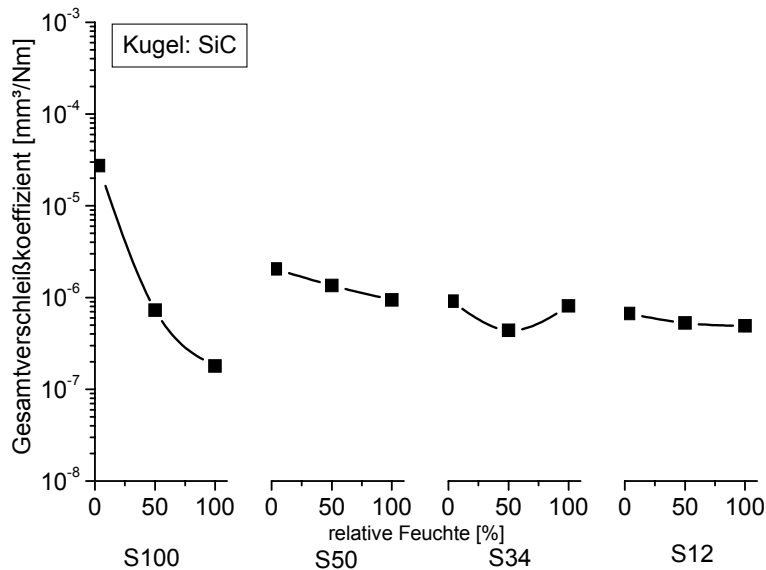


Bild 3.3.11: Zusammensetzung der untersuchten Proben unter Variation des SiC-Anteils bei konstantem TiC:TiB₂-Verhältnis

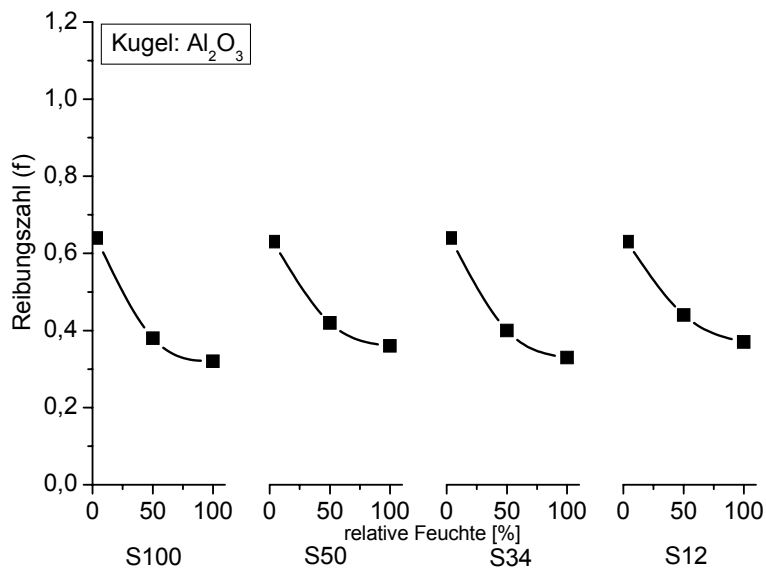


a) Reibungszahl als Funktion der relativen Feuchte für variierte SiC-Anteile

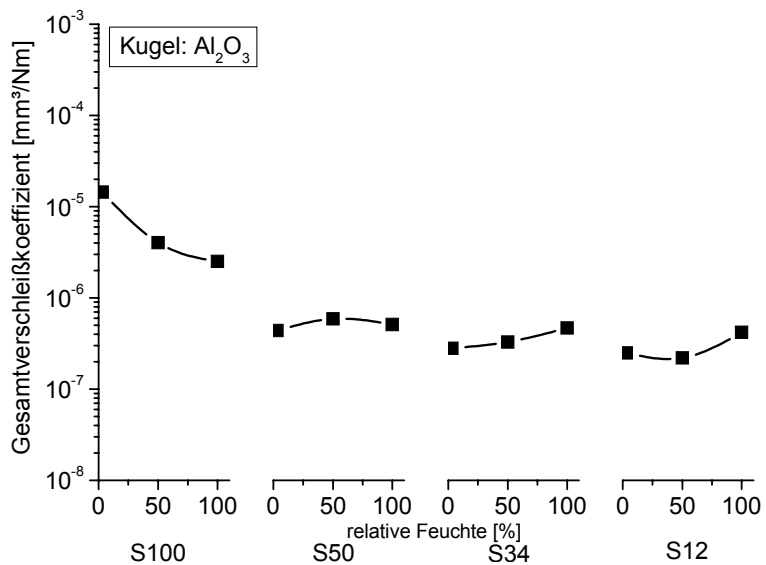


b) Gesamtverschleißkoeffizient
als Funktion der relativen
Feuchte für variierte SiC-
Anteile

Bild 3.3.12: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) i.A.v. SiC-Anteil bei der Tribopaarung SiC (Kugel)/Probe (Ebene) unter Variation der relativen Feuchte



a) Reibungszahl als Funktion
der relativen Feuchte für variierte
SiC-Anteile



b) Gesamtverschleißkoeffizient
als Funktion der relativen Feuchte
für variierte SiC-Anteile

Bild 3.3.13: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) i.A.v. SiC-Anteil bei der Tribopaarung Al₂O₃ (Kugel)/Probe (Ebene) unter Variation der relativen Feuchte

Der Einfluss des TiC-Anteils im binären Randsystem SiC-TiC wurde unter Variation der Phasenzusammensetzung und der relativen Feuchte untersucht (Bild 3.3.14). Die Reibungszahl zeigt bei allen Experimenten einen abnehmenden Trend mit zunehmender relativer Feuchte. Die Differenzen zwischen den Reibungszahlen bei verschiedener relativer Feuchte werden mit zunehmendem TiC-Anteil sowohl mit der SiC-Kugel als auch mit der Al_2O_3 -Kugel kleiner und folglich wird die Reibungszahl mehr unabhängiger von der Luftfeuchte. Der Verschleiß zeigt mit zunehmender relativer Feuchte einen ähnlichen Trend wie bei der Reibungszahl. Die Zusammensetzung T84 (SiC-TiC; 16:84 mol %) zeigt vergleichsweise einen geringeren Einfluss der relativen Feuchte auf ihr Reibungs- und Verschleißverhalten. Bei den Untersuchungen wurde durch den Wechsel der Kugel keine signifikante Veränderung des Reibungs- und Verschleißverlaufes festgestellt. Daraus resultiert, dass der Einfluss der relativen Feuchte auf Reibung und Verschleiß mit zunehmendem TiC-Anteil im binären System abnimmt.

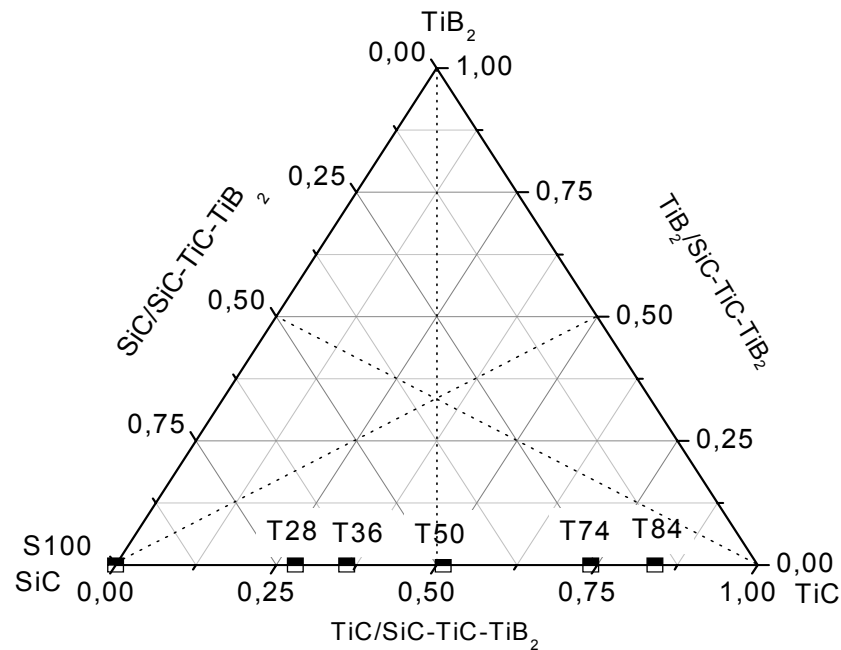
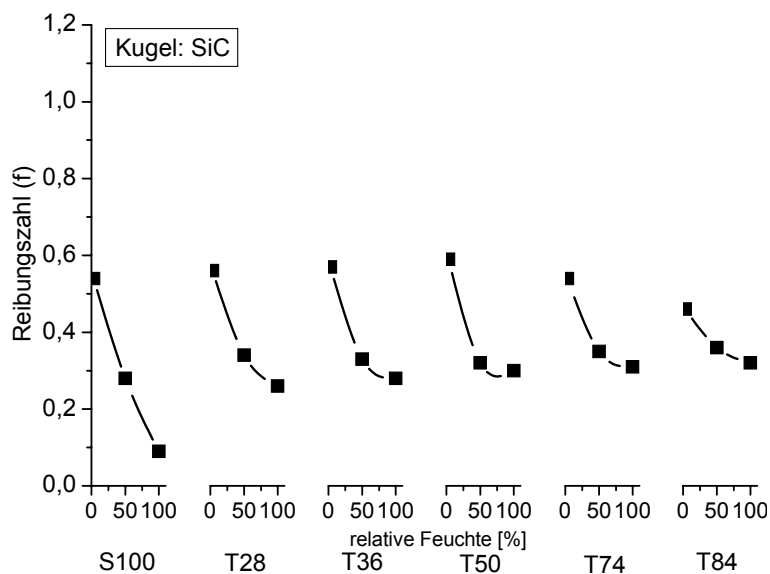
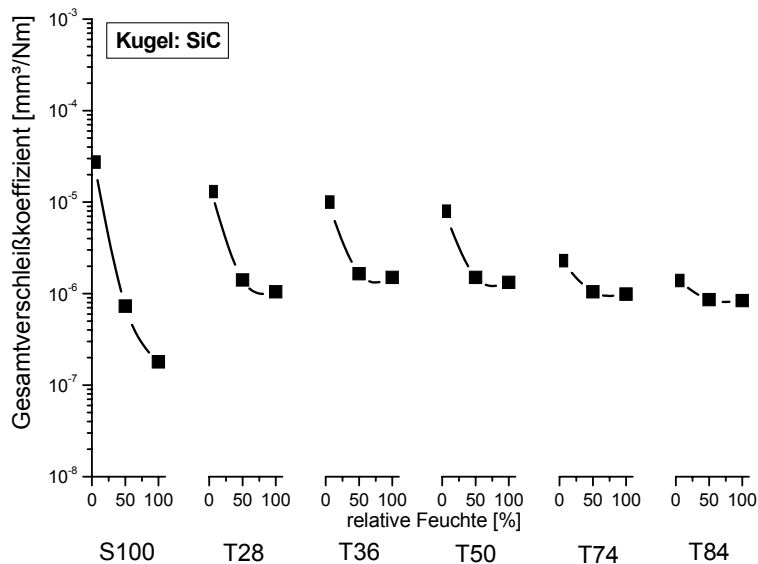


Bild 3.3.14: Zusammensetzung der untersuchten Proben unter Variation des TiC-Anteils im binären Randsystem SiC-TiC

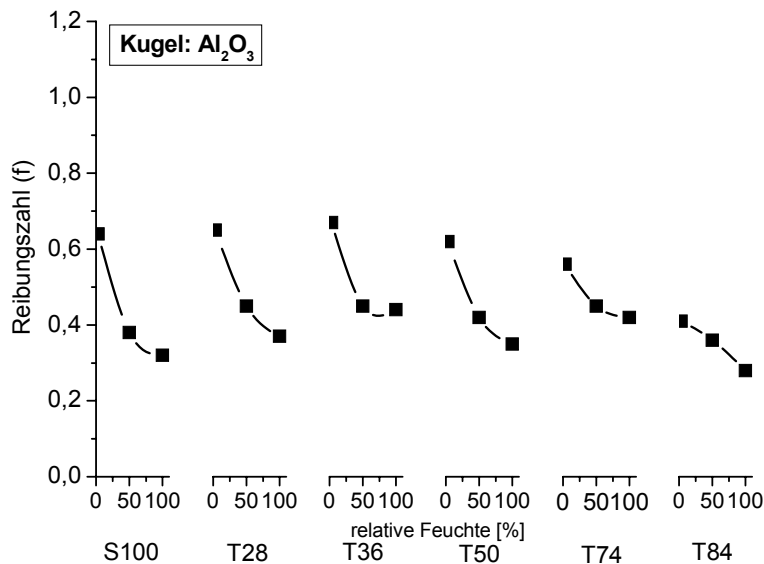


a) Reibungszahl als Funktion der relativen Feuchte für variierte TiC-Anteile im binären Stoffsystem SiC-TiC

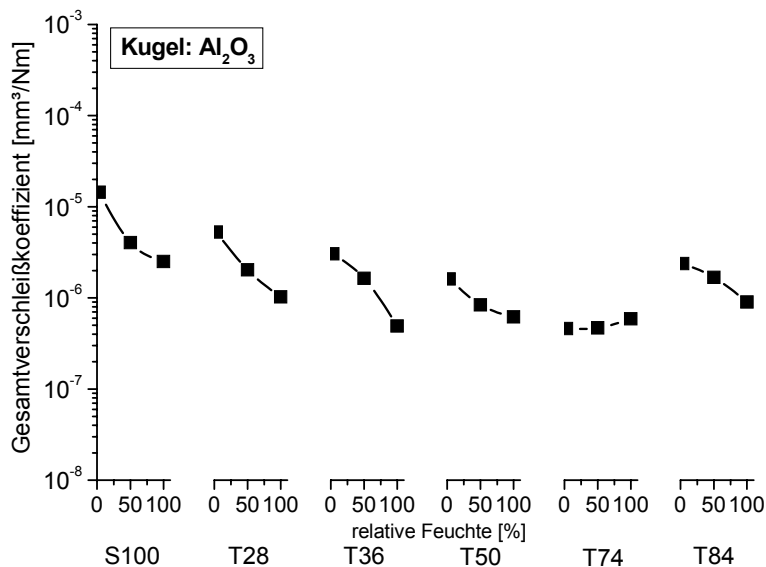


b) Gesamtverschleißkoeffizient als Funktion der relativen Feuchte für variierte TiC-Anteile im binären Stoffsystem SiC-TiC

Bild 3.3.15: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) i.A.v. TiC-Anteil im binären Stoffsystem SiC-TiC bei der Tribopaarung SiC (Kugel)/Probe (Ebene) unter Variation der relativen Feuchte



a) Reibungszahl als Funktion der relativen Feuchte für variierte TiC-Anteile im binären Stoffsystem SiC-TiC



b) Gesamtverschleißkoeffizient als Funktion der relativen Feuchte für variierte TiC-Anteile im binären Stoffsystem SiC-TiC

Bild 3.3.16: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) unter Variation der relativen Feuchte bei der Tribopaarung Al₂O₃ (Kugel)/Probe (Ebene) für variierte TiC-Anteile

Der Einfluss der TiB_2 -Anteils auf das Reibungs- und Verschleißverhalten wurde bei konstantem SiC:TiC-Verhältnis unter Variation des TiB_2 -Phasenanteils und der relativen Luftfeuchte untersucht (Bild 3.3.17). Die Reibungszahl nimmt im allgemeinen mit zunehmender relativer Feuchte unabhängig von der Kugel ab. Die niedrigste Reibungszahl bei allen hier untersuchten Paarungen zeigt die SiC-Selbstpaarung mit $f = 0,09$ bei einer relativen Feuchte von 100 %. Die Variation der relativen Luftfeuchte sowie der TiB_2 -Menge zeigt keinen signifikanten Einfluss auf den Verschleiß. Bei SiC-Kugel wurde der niedrigste Verschleiß mit ihrer Selbstpaarung beobachtet während der Gesamtverschleißkoeffizient bei TiB_2 -haltigen Verbundwerkstoffen zwischen $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm} \leq k \leq 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ liegt. Der Verschleiß bei TiB_2 -haltigen Zusammensetzungen mit der Al_2O_3 -Kugel zeigt ebenfalls keinen signifikanten Einfluss der relativen Feuchte. Hier liegt der Verschleiß zwischen $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm} \leq k \leq 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

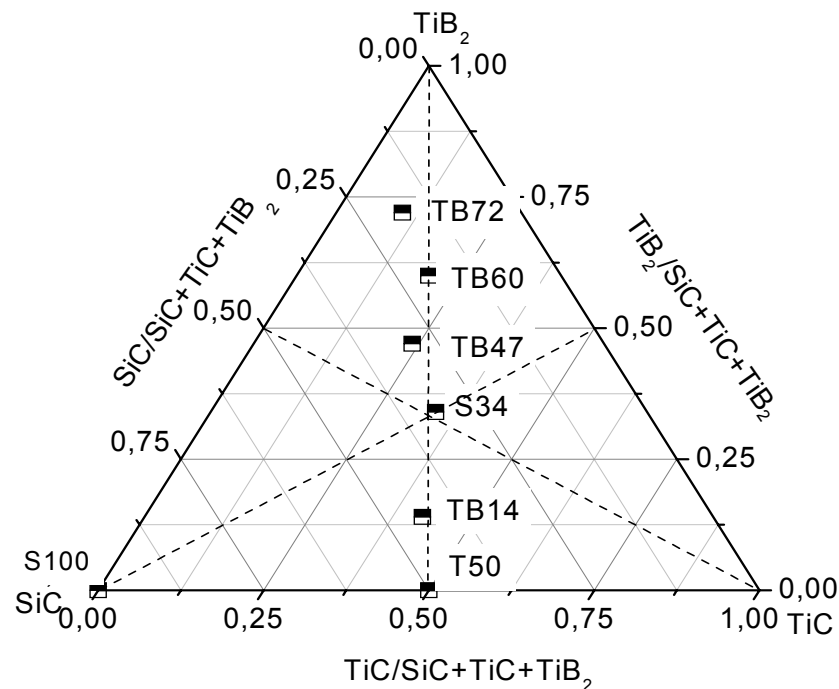
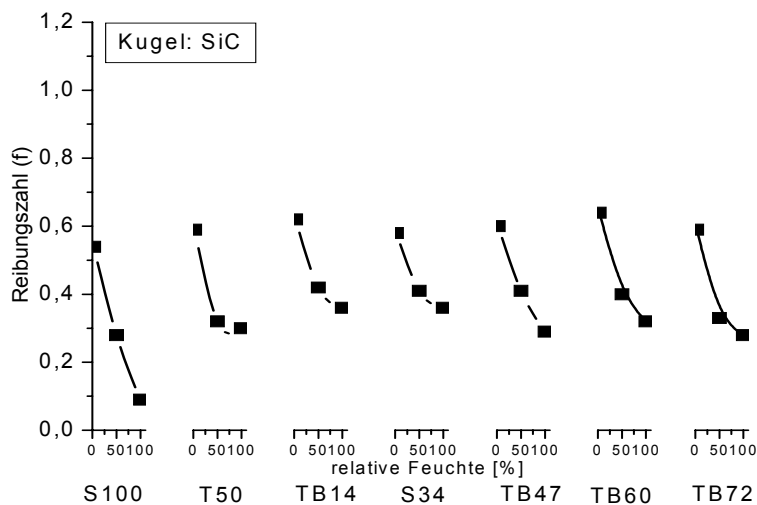


Bild 3.3.17: Zusammensetzung der untersuchten Proben unter Variation des TiB_2 -Anteils



a) Reibungszahl als Funktion der relativen Feuchte für variierte TiB_2 -Anteile

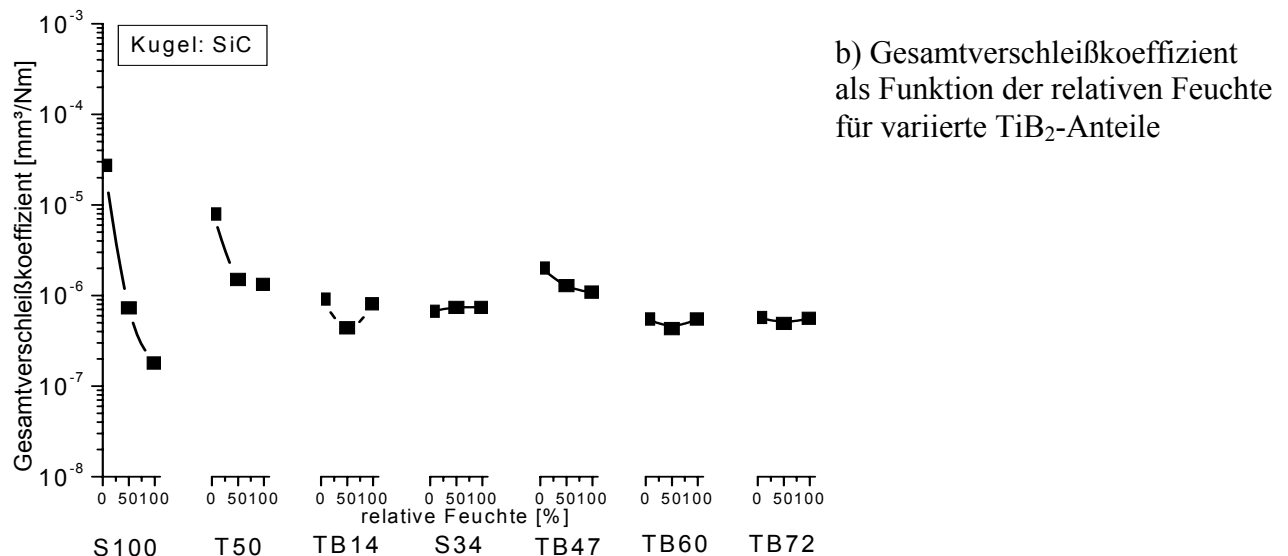


Bild 3.3.18: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) i.A.v. TiB₂-Anteil bei der Tribopaarung SiC (Kugel)/Probe (Ebene) unter Variation der relativen Feuchte

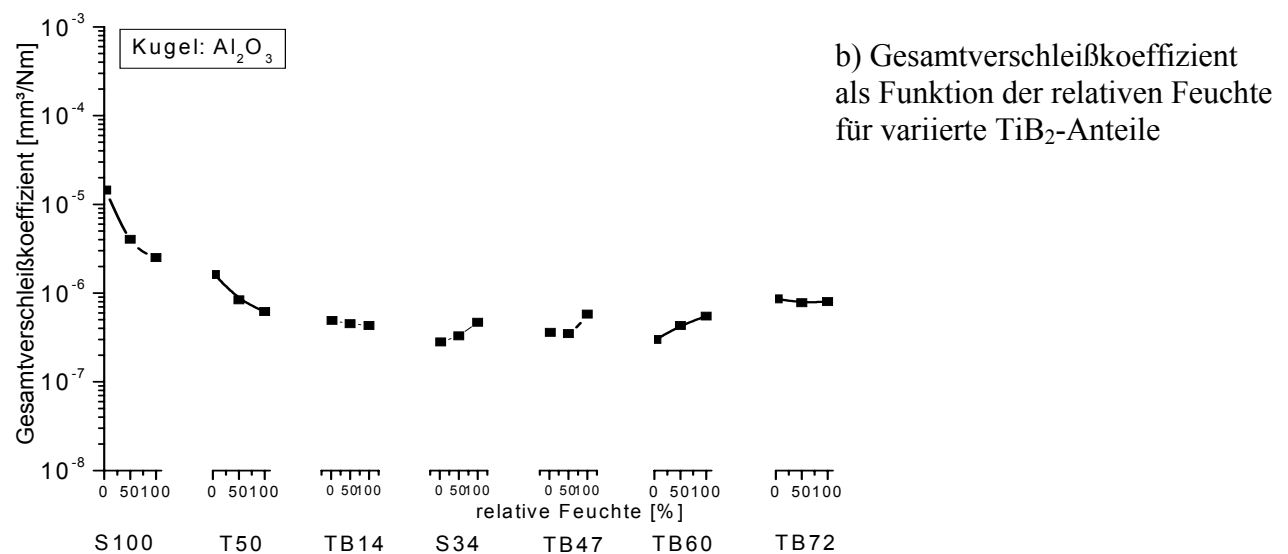
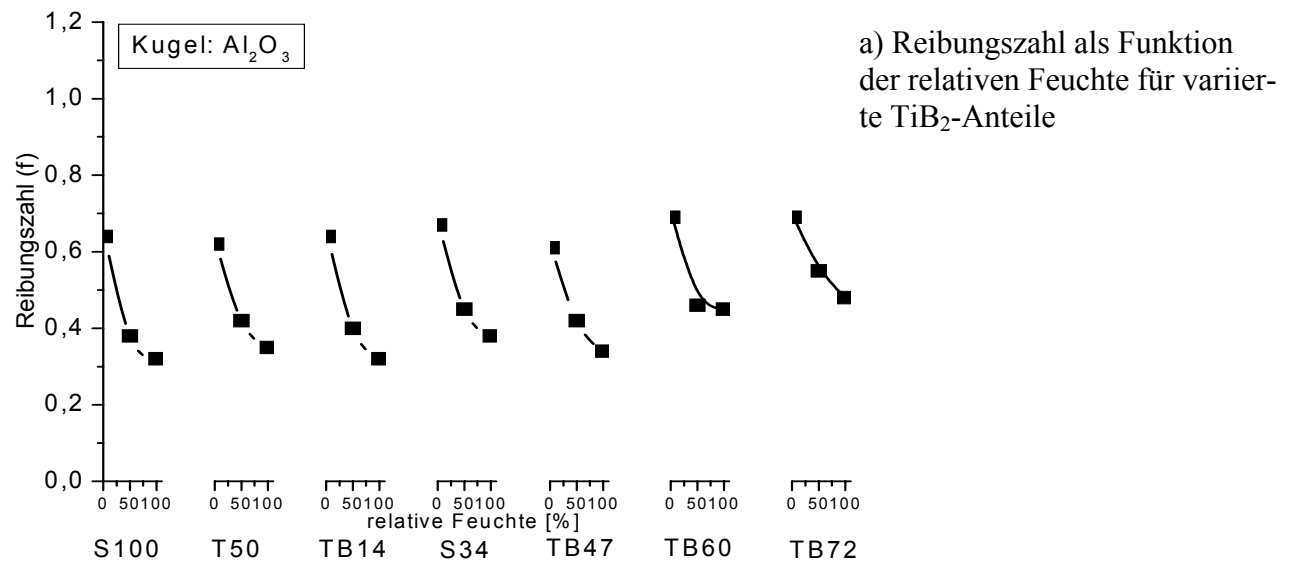


Bild 3.3.19: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) i.A.v. TiB₂-Anteil bei der Tribopaarung Al₂O₃ (Kugel)/Probe (Ebene) unter Variation der relativen Feuchte

3.3.4 Schwingungsschleißverhalten bis 800 °C

Das Gefüge einer Keramik kann durch Verlängerung der Haltezeit während des Sinterprozesses beeinflusst werden. Hier wurde am S54-Verbundwerkstoff durch die Verlängerung der Haltezeit während des Sinterns von 30 min auf 60 min durch Kornwachstum ein gröberes Gefüge erzielt (vgl. Bild 3.1.5-6). Der Einfluss des so erhaltenen Gefüges auf das tribologische Verhalten wurde bis 800 °C untersucht. Bild 3.3.20 zeigt den Verlauf der Reibungszahl sowie des Gesamtverschleißkoeffizienten als Funktion der Umgebungstemperatur für zwei verschiedene Gefügestände. Bei der Reibungszahl konnte kein signifikanter Einfluss des Gefüges beobachtet werden, steigt unabhängig vom Gefüge bei beiden Versuchen mit zunehmender Temperatur kontinuierlich an (Bild 3.3.20a). Einen tendenziellen Unterschied zeigt der Verlauf des Gesamtverschleißkoeffizienten beider Paarungen. Bei grobem Gefüge wird die Verschleißhochlage schon bei tiefen Temperaturen erreicht, während dies bei feinem Gefüge erst bei höheren Temperaturen eintritt. Bei feinem Gefüge bleibt der Verschleiß bis 200 °C niedrig und steigt mit zunehmender Temperatur bis auf $k_{30\text{min}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ bei 600 °C. Dagegen wurde bei grobem Gefüge schon ab 200 °C ein Gesamtverschleißkoeffizient von $k_{300\text{min}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt (Bild 3.3.20b).

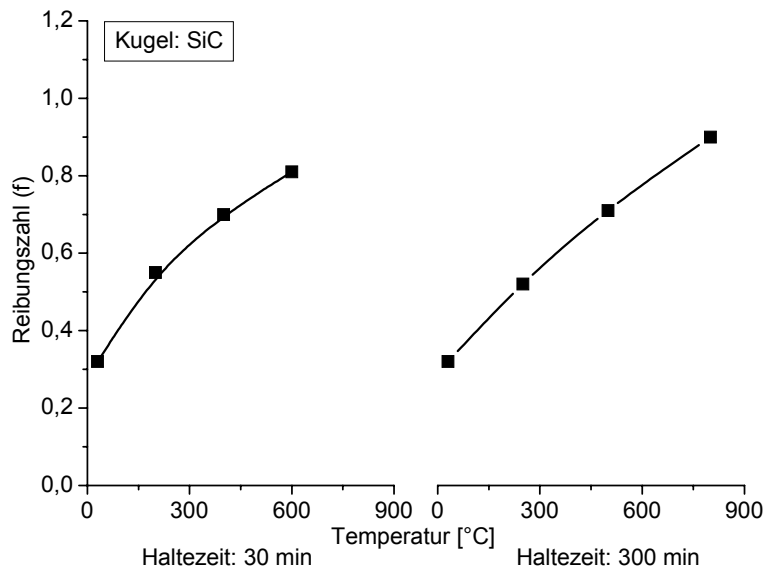


Bild 3.3.20a: Reibungszahl als Funktion der Temperatur unter Variation der Sinterhaltezeit von S54

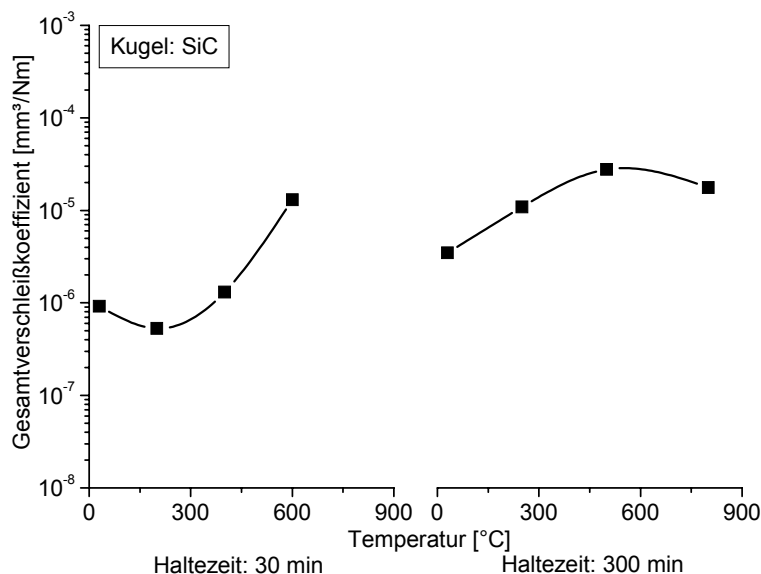


Bild 3.3.20b: Gesamtverschleißkoeffizient als Funktion der Temperatur unter Variation der Sinterhaltezeit von S54

Bild 3.3.20: Reibungszahl (a) und Gesamtverschleißkoeffizient (b) als Funktion der Temperatur bei der Tribopaarung SiC/S54 unter Variation des Gefüges (vgl. Bild 3.1.5-6)

Reibungs- und Verschleißverhalten mittels *SPS hergestellter Proben* wurden unter Variation der Temperatur bis 750 °C untersucht (Bild 3.3.21). Die Reibungszahl bleibt bei der B_{SPS}100-Probe schon bei Raumtemperatur vergleichsweise hoch und liegt im gesamten Temperaturbereich zwischen $0,87 \leq f \leq 1$. Die restlichen Zusammensetzungen zeigen mit zunehmender Temperatur tendenziell einen Anstieg. Die höchste Reibungszahl der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe wurde mit $f = 1,4$ am B41_{SPS} bei 750 °C beobachtet. Der Verschleiß zeigt bei den Zusammensetzungen B_{SPS}100 und S52_{SPS} bei höheren Temperaturen eine Erhöhung, während die restlichen Paarungen eine Abnahme zeigen. Die Zunahme der Reibungszahl mit zunehmender Umgebungstemperatur kann aus einer Veränderung bzw. in situ Bildung eine von den Ausgangsprobekörpern abweichende Zusammensetzung in der tribologischen Grenzfläche resultieren. Der zu Beginn des Experimentes herrschende Kontakt Kugel/Probe (Carbid/Carbid-Borid od. Verbundwerkstoff) wandelt sich im Laufe des Experimentes durch die Bildung oxidischer Phasen in ein Oxid/Oxid- Kontakt. Der Bildungsmechanismus bzw. die Zusammensetzung der in situ entstandenen Grenzschicht wird in Kapitel 3.5 eingehend behandelt.

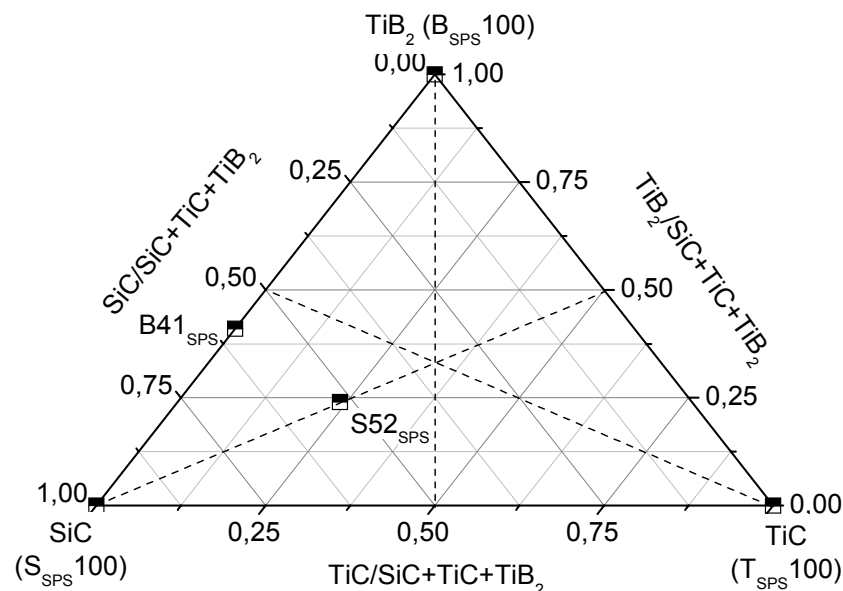
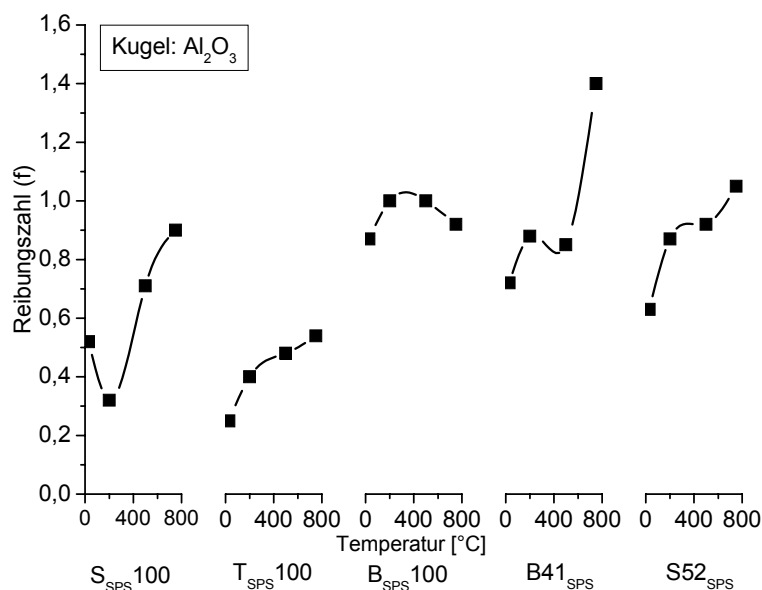


Bild 3.3.21: Zusammensetzung mittels SPS hergestellter Proben für tribologische Untersuchungen bei Temperaturen bis 750 °C



a) Reibungszahl als Funktion der Temperatur bei der Paarung Al₂O₃(Kugel)/Probe(Ebene)

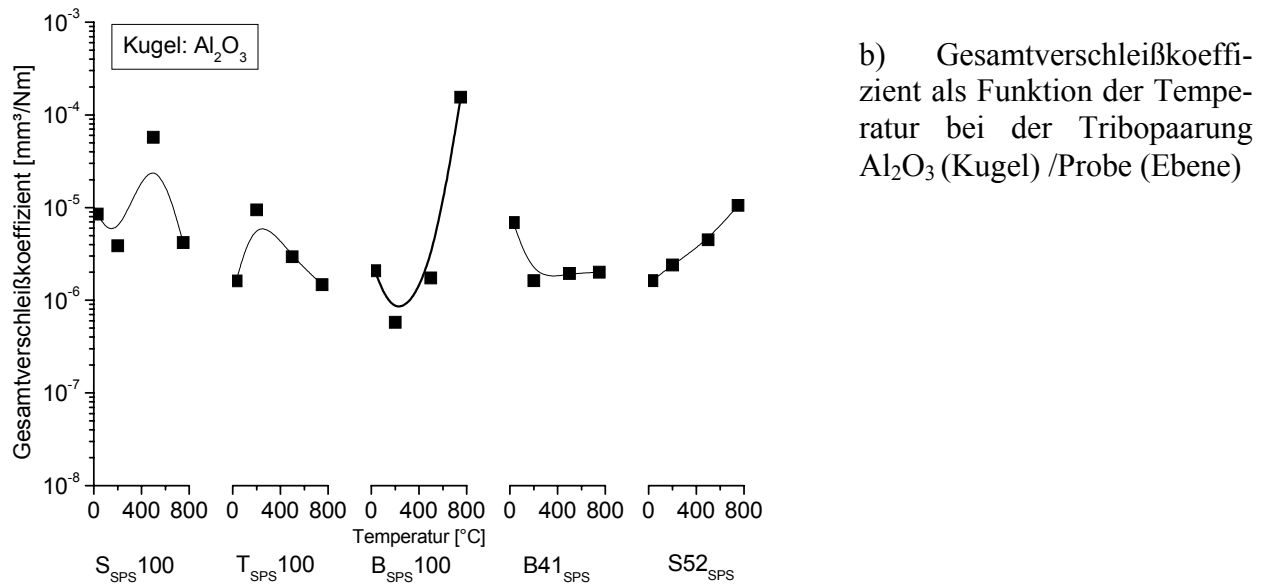


Bild 3.3.22: Reibungs- (a) und Verschleißverhalten (b) von mittels SPS hergestellter Proben bei Temperaturen bis 750 °C

Der Einfluss des SiC-Anteils wurde durch Variation der Phasenzusammensetzung im System SiC-TiC-TiB₂ unter Konstanthaltung des TiC:TiB₂-Verhältnisses und der Umgebungstemperatur bis 600 °C (Bild 3.3.23) untersucht. Die Reibungszahl steigt generell mit zunehmender Temperatur an. Durch die Abnahme des SiC-Phasenanteils wurde eine leichte Erhöhung der Reibungszahl beobachtet. Die höchste Reibungszahl wurde somit bei 500 °C mit einem SiC-Anteil 12 mol % (S12) ermittelt. Der Verschleiß an der Al₂O₃/S100-Paarung ist in einem Temperaturbereich von RT bis 600 °C relativ unabhängig und liegt zwischen $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm} \leq k \leq 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Die ternären Verbundwerkstoffe zeigen bei Raumtemperatur niedrigeren Verschleiß als die Paarung mit monolithischem S100. Allerdings hier wurde mit zunehmender Temperatur auch eine Zunahme des Verschleißes festgestellt. Die Zusammensetzung S12 durchläuft bei 250 °C ein Verschleißmaximum und zeigt bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 500 °C eine leichte Abnahme.

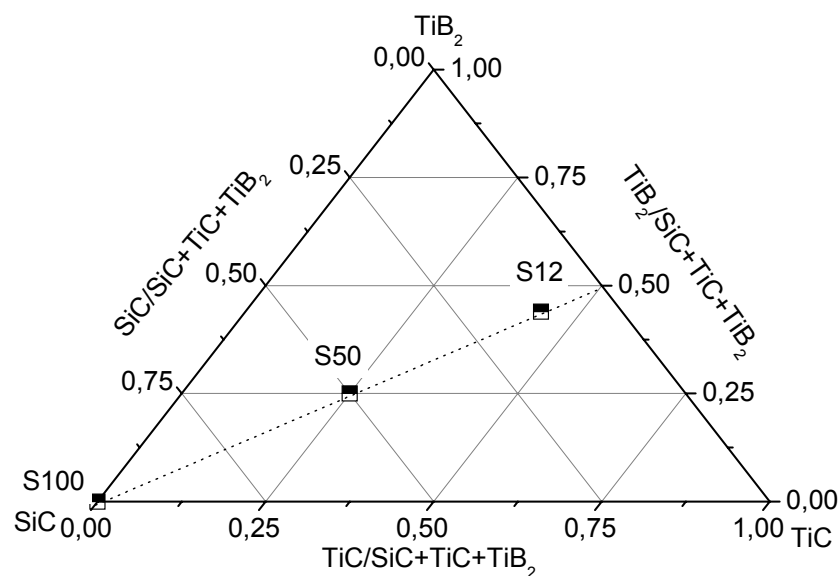


Bild 3.3.23: Zusammensetzung der untersuchten Paarungen Al₂O₃ (Kugel) / Probe (Ebene) bei Temperaturen bis 600 °C

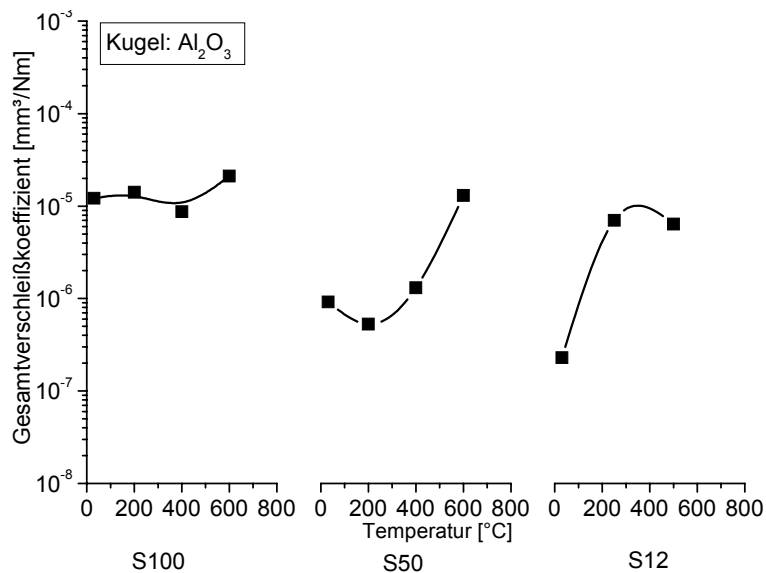
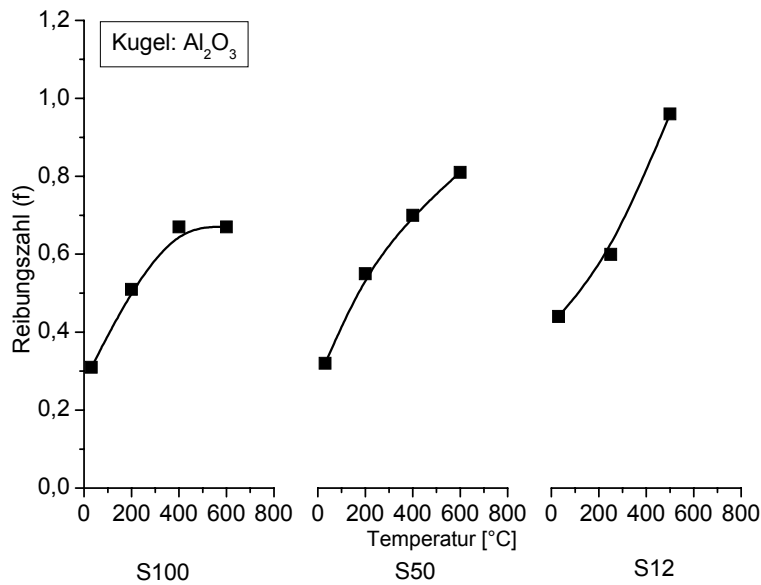


Bild 3.3.24: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) unter Variation des SiC-Anteils bis 600°C

Der Einfluss des TiC-Anteils bei konstantem SiC:TiB₂-Verhältnis auf das Reibungs- und Verschleißverhalten wurde an zwei Zusammensetzungen bei Temperaturen bis 500 °C untersucht (Bild 3.3.25). Zu Vergleichszwecken wurde die Paarung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S100}$ in die Diagramme miteingezeichnet. Die Reibungszahl nimmt mit erhöhter Temperatur zu und zeigt einen vergleichbaren Verlauf wie die Paarung mit dem monolithischen S100. Der Gesamtverschleißkoeffizient durchläuft auch hier ein Maximum und erreicht bei weiterer Temperaturerhöhung niedrige Werte. Dieser Trend ist bei der TiC-reichen Probe (TC61) noch eindeutiger zu erkennen. Bei 500 °C wurde bei der Paarung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TC61}$ ein Gesamtverschleißkoeffizient von $k = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt. Die das tribologische Verhalten beeinflussenden Mechanismen werden in Kapitel 3.5 durch oberflächensensitive Analysenergebnisse näher beschrieben.

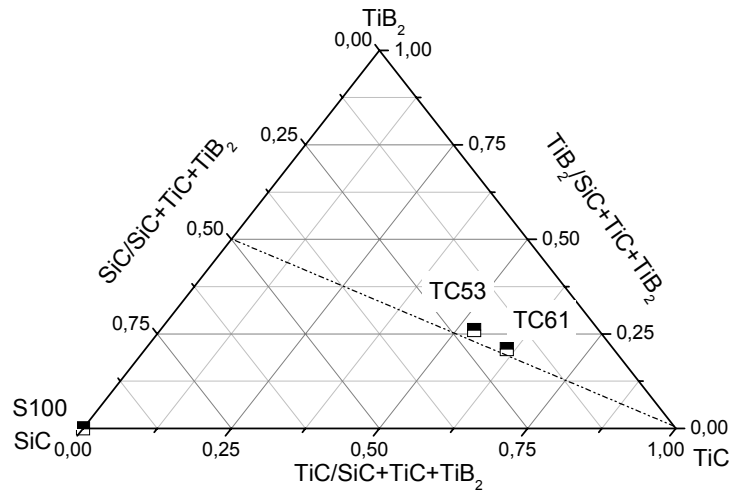


Bild 3.3.25: Zusammensetzung der untersuchten Paarungen Al_2O_3 (Kugel)/Probe(Ebene) bei Temperaturen bis 600 °C

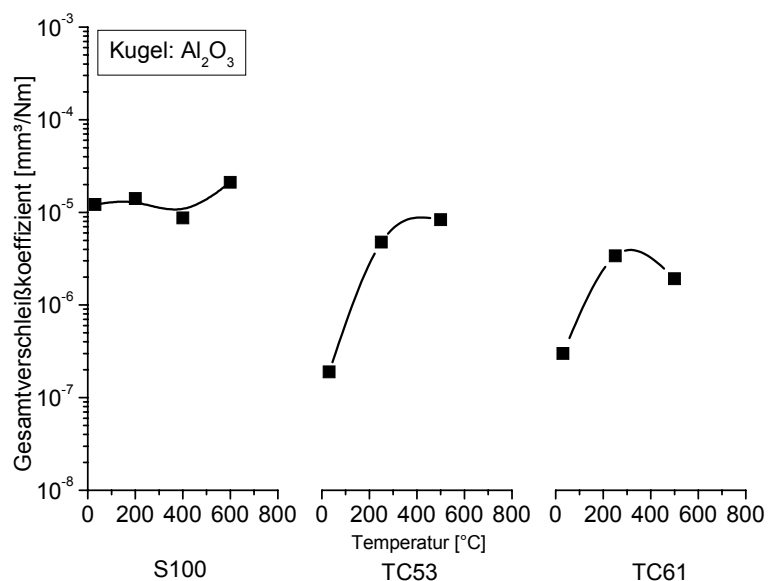
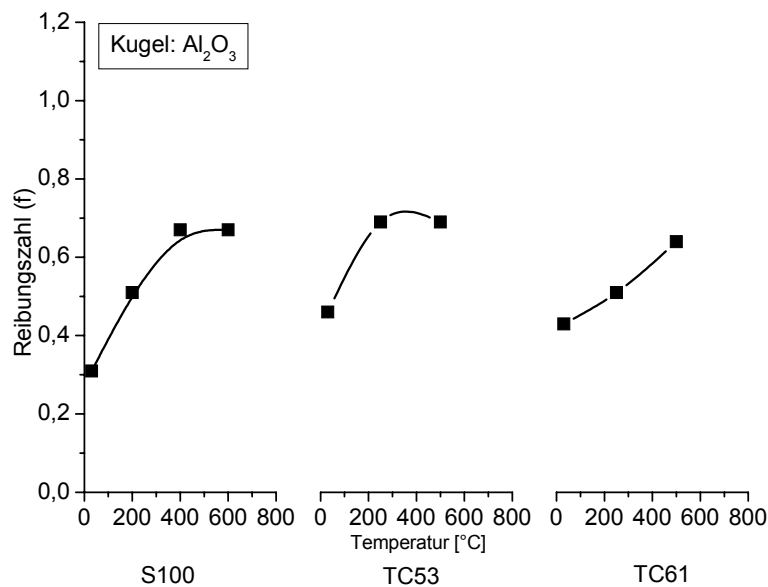


Bild 3.3.26: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) als Funktion der Temperatur unter Variation des TiC-Anteils bis 600 °C

Der Einfluss des TiB_2 -Anteils bei konstantem $\text{SiC}:\text{TiC}$ -Verhältnis wurde bis 600 °C untersucht. Bild 3.3.27 zeigt die untersuchten Proben im Stoffsystem $\text{SiC}-\text{TiC}-\text{TiB}_2$. Die Ergebnisse der Zusammensetzungen S100 und T50 wurden in die Diagramme mit einbezogen um das Verhalten der monolithischen SiC -Keramik (S100) sowie den Einfluss der TiC -Phase (hier 50 mol %) im binären Randsystem $\text{SiC}-\text{TiC}$ und der TiB_2 -Phase bzw. dessen Menge zu verdeutlichen. Die Reibungszahl mit zunehmendem TiB_2 -Anteil zu. TiB_2 -haltige Zusammensetzungen zeigen höhere Werte als S100 und T50. Die Reibungszahl erreicht bei höheren TiB_2 -Anteilen Werte, die auch bei früheren Experimenten am monolithischen TiB_2 beobachtet wurden (vgl. Bild 3.3.22a). Der Verschleiß zeigt bei niedrigeren TiB_2 -Anteilen eine kontinuierliche Zunahme mit zunehmender Temperatur. Bei höheren TiB_2 -Anteilen dagegen durchläuft der Verschleiß ein Maximum, das sich mit zunehmendem TiB_2 -Anteil auf niedrigere Temperaturen verschiebt. Die weitere Erhöhung der Umgebungstemperatur führt zu einer Abnahme des Verschleißes.

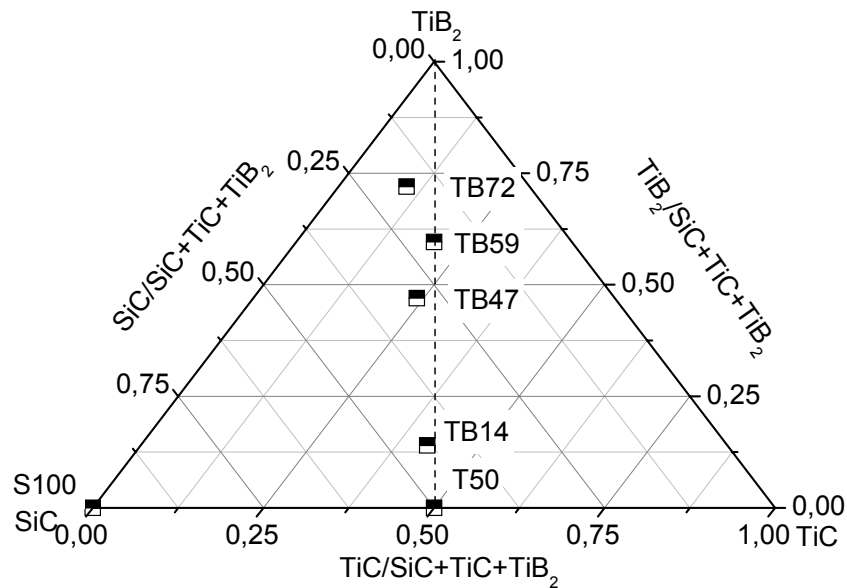
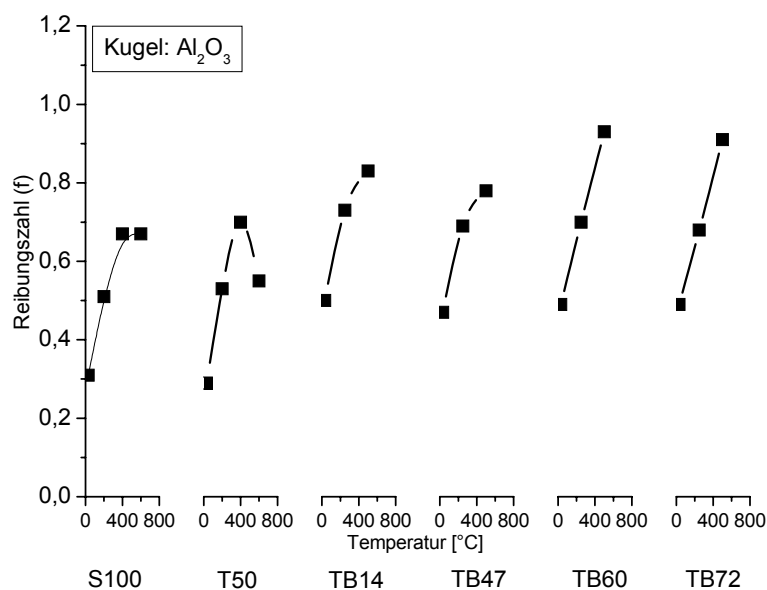


Bild 3.3.27: Zusammensetzung der untersuchten Paarungen Al_2O_3 (Kugel)/Probe(Ebene) unter Variation des TiB_2 -Anteils bei Temperaturen bis 600 °C



a) Reibungszahl als Funktion der Temperatur für variierte TiB_2 -Anteile

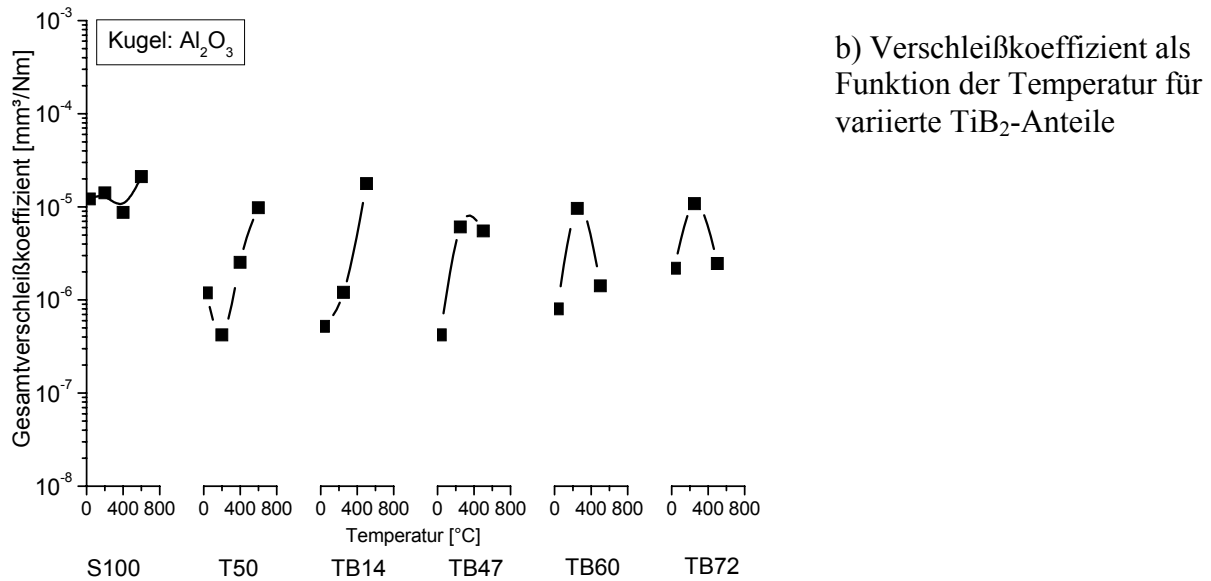


Bild 3.3.28: Reibungs-(a) und Verschleißverhalten (b) unter Variation des TiB_2 -Anteils bis 600°C

Im Laufe der tribologischen Beanspruchung im Stoffsystem SiC-TiC-TiB_2 entstehen in der Grenzfläche durch Tribooxidation Randzonen, die sich auf das gesamte Triboverhalten positiv oder negativ auswirken können. Der hier in situ entstandene Oxidfilm kann durch statische Oxidation der Ausgangsstoffe vor dem tribologischen Experiment erzeugt werden. *Der Einfluss der Voroxidation* auf das tribologische Verhalten bei Raumtemperatur unter Variation der relativen Feuchte wurde an drei ausgesuchten Proben untersucht (Bild 3.3.29). Allerdings ist hier darauf zu achten, dass die durch statische Voroxidation entstandene Oxidschicht bzw. deren Wachstumsgeschwindigkeit abhängig von der jeweiligen Phase sowie deren Fläche ist (vgl. Kapitel 2.4.3 und 3.2). Aufgrund dessen ist der direkte Vergleich des in situ entstandenen Oxidfilms mit dem durch Voroxidation erzeugten nicht zulässig.

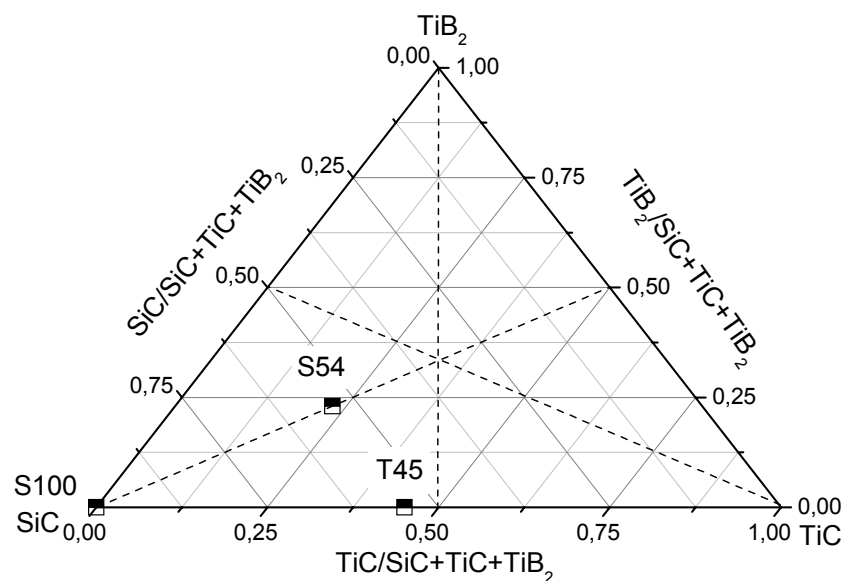


Bild 3.3.29: Zusammensetzung der untersuchten Paarungen $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Kugel})/\text{Probe}(\text{Ebene})$ bei Raumtemperatur nach Voroxidation

Die Proben wurden bei 800 °C in Luft bis zu 32 Stunden statisch oxidiert. In Tabelle 3.3.3 sind die Rauheitswerte als Funktion der Voroxidationsdauer beim monolithischen SiC (S100 = SiC 100 mol %) zusammengestellt. Die Rauheitswerte zeigen eine starke Streuung mit einer schwachen steigenden Tendenz. Aus der Literatur und nach bisherigen erzielten Ergebnissen ist es bekannt, dass SSiC auch bei hohen Temperaturen eine hohe Oxidationsresistenz besitzt (vgl. Kapitel 2.4.3 und 3.2).

Tabelle 3.3.3: Rauheitswerte der SiC-Proben (S100) i.A.v. der Oxidationsdauer bei 800 °C

t_{ox} [h]	R_z	R_a	R_{pk}	R_k	R_{vk}
0	0,133	0,015	0,045	0,055	0,028
2	0,040	0,004	0,017	0,013	0,011
8	0,277	0,034	0,179	0,052	0,057
16	0,049	0,007	0,030	0,017	0,013
32	0,463	0,066	0,253	0,179	0,078

Die voroxidierte S100-Probe wurde unter Variation der relativen Feuchte untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 3.3.30 dargestellt. Die Reibungszahl nimmt mit zunehmender relativer Feuchte ab, während die Oxidationsdauer keinen signifikanten Einfluss auf die Reibungszahl zeigt (Bild 3.3.30a). Der Verschleiß zeigt einen ähnlichen Trend wie bei der Reibungszahl. Mit zunehmender Oxidationsdauer wurde auch hier keine starke Veränderung (Bild 3.3.30b). Die Profile der Verschleißspuren bei einer relativen Feuchte von 50 % zeigen ähnliche planimetrische Verschleißbeträge und damit bestätigen sie die nahezu Unabhängigkeit des Reibungs- und Verschleißverhaltens von der Oxidationsdauer (Bild 3.3.31). Dies kann auf die hohe Oxidationsresistenz von SSiC und damit auf die geringfügige Oxidschichtdicke nach statischer Oxidation zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 2.4.3 und 3.2).

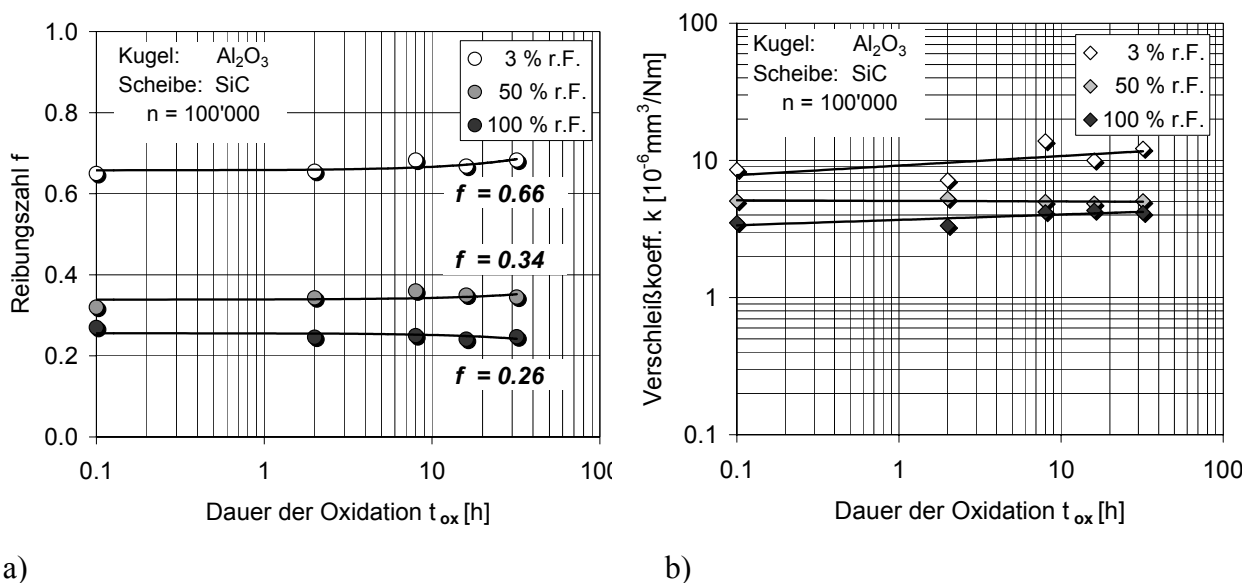


Bild 3.3.30: Reibungs- (a) und Verschleißverhalten (b) der Tribopaarung Al_2O_3 (Kugel) / S100 (Ebene) unter Variation der relativen Feuchte nach unterschiedlicher Voroxidationsdauer bei 800 °C

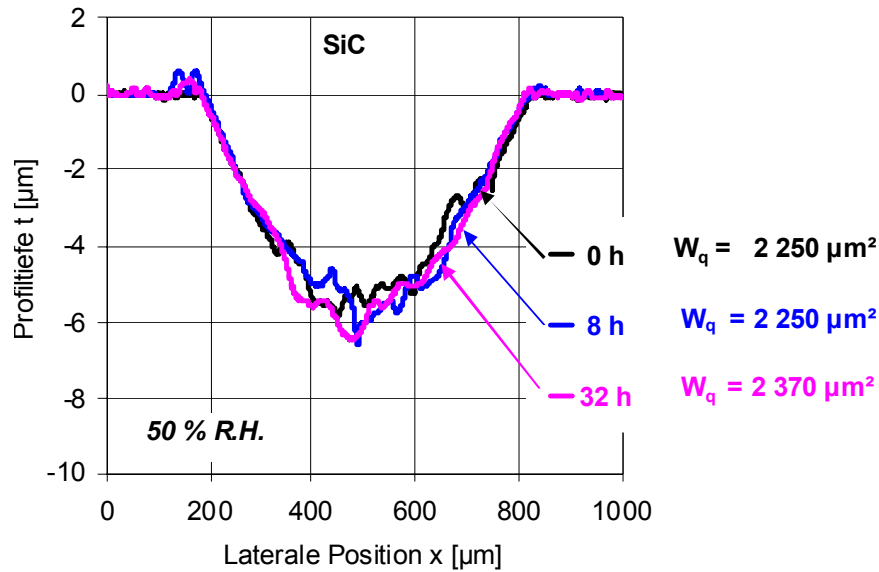


Bild 3.3.31: Profile der Verschleißspuren auf S100-Proben bei einer relativen Feuchte von 50 % nach 0, 8 und 32 Stunden Voroxidation

Die T45-Probe (SiC-TiC; 55:45 mol %) zeigt mit zunehmender Oxidationsdauer eine stärkere Zunahme der Rauheitskennwerte im Vergleich zu monolithischem SiC (Tabelle 3.3.4). Dies ist aus dem Oxidationsverhalten des jeweiligen Kornes im SiC-TiC-Gefüge hervorzusehen (vgl. Kapitel 2.4.3 und 3.2). Die Oxidschicht auf einem TiC-Korn wächst mit zunehmender Oxidationsdauer schneller als bei einem SiC-Korn. Dies führt zur Veränderung der Oberflächentopographie mit zunehmender Oxidation und damit zur Zunahme der Rauheit.

Tabelle 3.3.4: Rauheitswerte der T45-Proben (SiC-TiC; 55:45 mol %) i.A.v. der Oxidationsdauer bei 800 °C

Dauer [h]	R_z	R_a	R_{pk}	R_k	R_{vk}
0	0,024	0,004	0,007	0,012	0,008
2	0,895	0,113	0,203	0,353	0,135
8	1,578	0,215	0,328	0,660	0,323
32	1,805	0,245	0,435	0,783	0,240

Die Reibungszahl steigt mit zunehmender Oxidationsdauer an (Bild 3.3.32a). Mit zunehmender Luftfeuchte wurde wie beim S100 auch hier eine Abnahme der Reibungszahl beobachtet. Der Einfluss der relativen Feuchte auf das Reibungs- und Verschleißverhalten ist geringer als beim monolithischen SSiC (vgl. Bild 3.3.30a). Der Verschleiß an den voroxidierten Proben ist nach 8 und 32 Stunden nahezu gleich, aber um den Faktor 5 größer als an der nicht voroxidierten Scheibe (Bild 3.3.32b). Dies kann auf das Oxidationsverhalten dieser Werkstoffe bzw. die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht zurückgeführt werden. Der Gesamtverschleißkoeffizient zeigt bei allen relativen Feuchte-Werten die gleiche Tendenz mit einer Zunahme bis 2 Stunden Auslagerung und ist anschließend nahezu konstant. Das Verschleißspurenprofil zeigt eine Zunahme von W_q mit zunehmender Oxidationsdauer (Bild 3.3.33). Der Verschleiß nimmt mit zunehmender Voroxidationsdauer zu. Dies kann auf die relativ schnell abtragbare Oxidschicht zurückgeführt werden, die auf dem nichtoxidischen Grundmaterial schwach haftet. Nach

einer Voroxidationsdauer von 8 Stunden wurde an Verschleiß im Vergleich zu 32 Stunden voroxidierten Probe kein signifikanter Unterschied festgestellt. Dies kann aus dem geringen Oxidschichtdickenunterschied zwischen 8 und 32 Stunden resultieren, da nach ausreichender Oxidationsdauer die keramische Oberfläche mit einer Oxidschicht vollständig bedeckt wird und dadurch die weitere Sauerstoffdiffusion in das Grundmaterial verlangsamt wird.

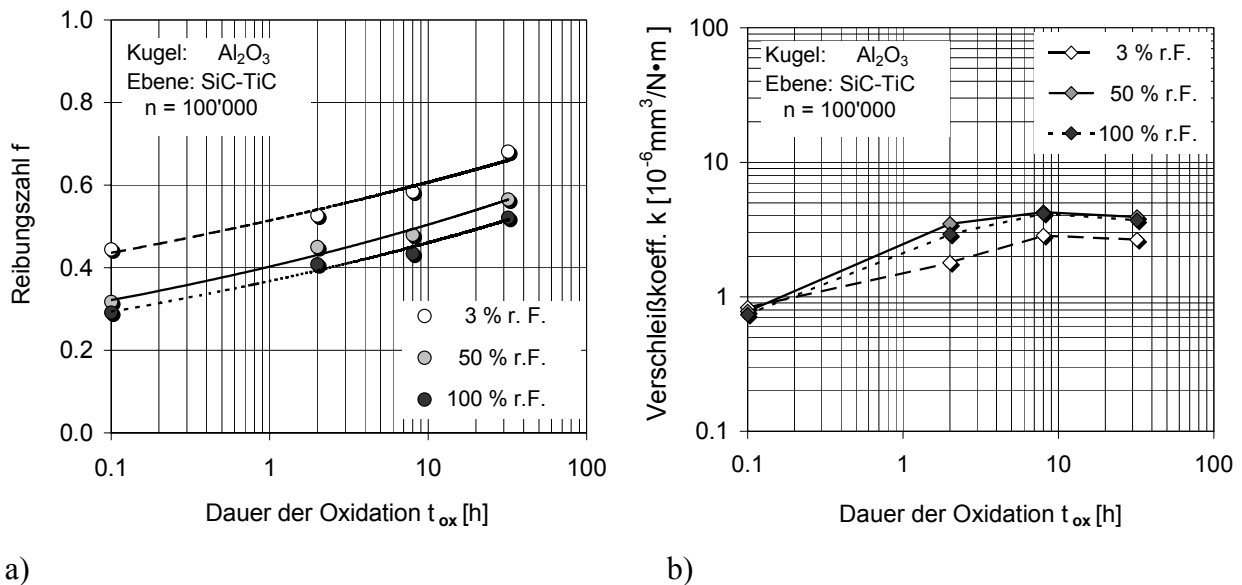


Bild 3.3.32: Reibungs- (a) und Verschleißverhalten (b) der Tribopaarung Al_2O_3 (Kugel) / T45 (Ebene) unter Variation der relativen Feuchte nach unterschiedlicher Voroxidationsdauer bei 800°C

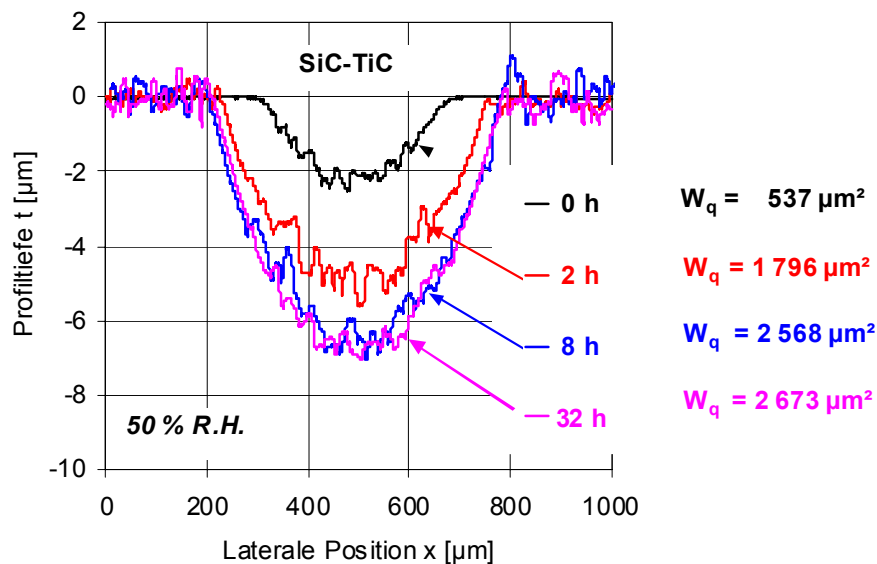


Bild 3.3.33: Profile der Verschleißspuren auf T45-Proben (SiC-TiC; 55:45 mol %) bei einer relativen Feuchte von 50 % nach 0, 2, 8 und 32 Stunden Voroxidation

Statische Oxidation bei 800°C bewirkt beim S54 (SiC-TiC-TiB_2 ; 54:23:23 mol %) einen stärkeren Anstieg der Rauheitskennwerte als beim S100 oder T45. Die Tabelle 3.3.5 gibt die ermittelten Rauheitskennwerte in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer wieder. Nach einer Oxidationsdauer von 8 Stunden scheint noch kein stationärer Wert erreicht zu sein (vgl. Bild 3.2.14). Ergebnisse der TOF-SIMS-Analyse bezüglich der Oxidschichtdickenmessung bestätigen dieses

Verhalten (vgl. Bild 3.2.14). Hiernach verlangsamt sich die Oxidschichtwachstumsgeschwindigkeit erst nach ca. 12 Stunden Auslagerung bei 800 °C. Diese Verlangsamung ist auf die Abnahme der Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit in das nichtoxidische Material zurückzuführen, dessen Oberfläche zum größten Teil mit einer Oxidschicht schon bedeckt ist. Das statische Oxidationsverhalten der S54-Probe wurde in Kapitel 3.2 näher behandelt. Infolge des unterschiedlichen Oxidationsverhaltens der einzelnen Phasen des S54-Verbundwerkstoffes steigt die Rauheit mit zunehmender Oxidationsdauer an. Nach 16 Stunden Oxidation bei 800 °C steigt der Mittenrauhwert (R_a) im Vergleich zum Ausgangszustand um ca. 1200 % an.

Tabelle 3.3.5: Rauheitswerte der S54 -Proben i.A.v. der Oxidationsdauer bei 800 °C

Dauer [h]	R_z	R_a	R_{pk}	R_k	R_{vk}
0	0,149	0,023	0,021	0,074	0,032
8	1,525	0,205	0,365	0,640	0,223
16	2,105	0,300	0,493	0,935	0,283

In Bild 3.3.34 ist das Reibungs- und Verschleißverhalten der S54-Probe als Funktion der Voroxidationsdauer bei verschiedener relativer Luftfeuchte dargestellt. Die Reibungszahl nimmt auch bei dieser Tribopaarung mit zunehmender relativer Luftfeuchte ab (Bild 3.3.34a). Bei 3 % relativer Feuchte läuft die Reibungszahl relativ unabhängig von der Oxidationsdauer konstant. Bei 50 % und 100 % nimmt die Reibungszahl mit zunehmender Oxidationsdauer ebenfalls zu. Die Kurvenverläufe zeigen hier zueinander eine Parallelität auf, wobei die Werte in feuchter Luft jeweils etwas kleiner sind als in normaler Luft. Der Verschleiß zeigt bei der Variation der Oxidationsdauer keinen ausgeprägten Einfluss der relativen Luftfeuchte auf (Bild 3.3.34b). Mit zunehmender Oxidationsdauer steigt der Verschleiß um fast eine Größenordnung. Bild 3.3.35 zeigt die Verschleißspurenprofile der S54-Probe mit ermitteltem planimetrischem Verschleißbetrag nach Versuchen bei 50 % relativer Luftfeuchte. Mit zunehmender Voroxidationsdauer steigt der Verschleiß an, während der Unterschied der Verschleißbeträge bei längeren Voroxidationsdauern gering bleibt.

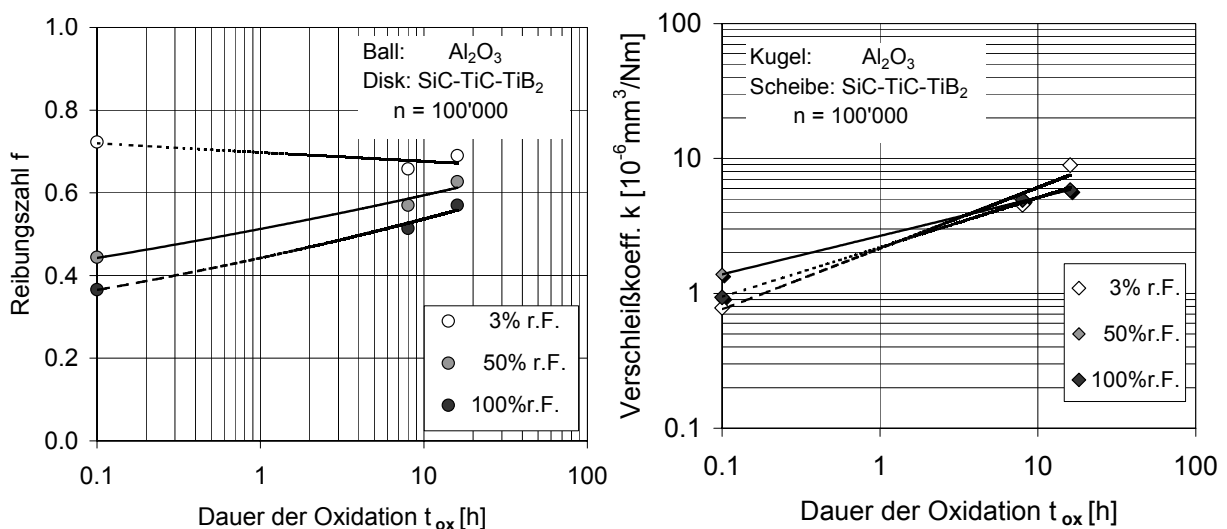


Bild 3.3.34: Reibungs- (a) und Verschleißverhalten (b) der Tribopaarung Al_2O_3 (Kugel) / S54 (Ebene) unter Variation der relativen Feuchte nach unterschiedlicher Voroxidationsdauer bei 800 °C

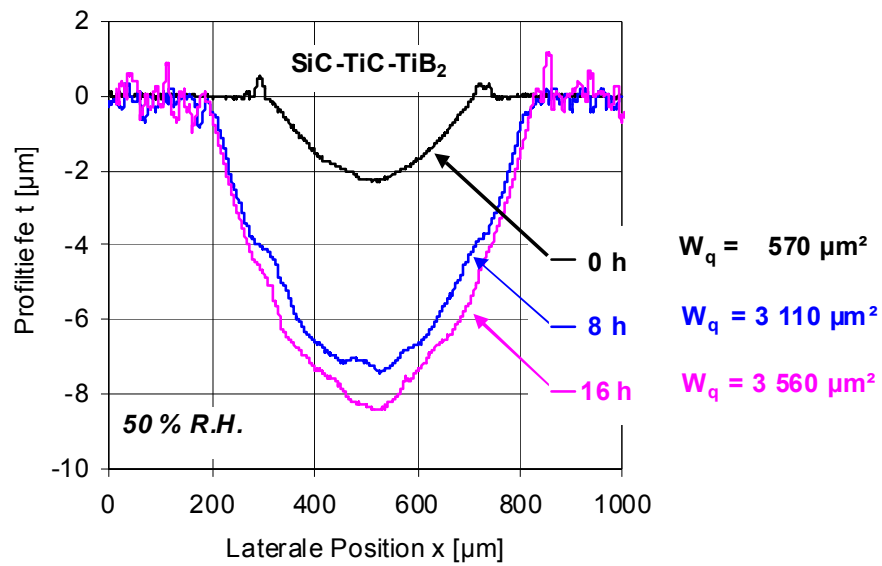


Bild 3.3.35: Profile der Verschleißspuren auf S54-Proben nach 0, 8 und 16 Stunden Voroxidation

3.4 Tribologisches Verhalten unter Gleitverschleißbedingungen

Aufgrund des aufwendigen Herstellungsprozesses sowie der komplizierten Probengeometrie wurden zwei Zusammensetzungen aus dem Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ für die Gleitverschleißuntersuchungen ausgesucht. Aus statischen Oxidationsuntersuchungen (vgl. Kapitel 3.2) ist es ersichtlich, dass die Phasen SiC, TiC, TiB₂ thermodynamisch instabil sind und zur Oxidation neigen. Des weiteren zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass TiC und TiB₂ mehr zur Oxidation neigen als SiC (vgl. auch Kapitel 2.4.3). Unter tribologischen Bedingungen ist der Hauptverschleißmechanismus bei den SiC-TiC-TiB₂-Verbundwerkstoffen Tribooxidation. Aufgrund dessen wurde die Zusammensetzung S50 (SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol %) als geeignete Probe für Gleitverschleißuntersuchungen ausgewählt. Die selbsthergestellte drucklosgesinterte S100-Keramik (SSiC) wurde zu Vergleichszwecken genommen. Als stationärer Probekörper (pin) wurde bei beiden Tribopaarungen SSiC (S100) eingesetzt. Die hier erzielten Gleitverschleißergebnisse können als eine Ausweitung der früher untersuchten quasibinären Verbundwerkstoffe 50SiC-50TiC (50:50 Gew. %) und SiC-TiB₂ (Hexoloy ST) (84:16 Vol. %) (s. Bild 2.3.6) [WOY98/II, SKO95, WOY93, SKO92] in das quasiternäre Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ angesehen werden. Raumtemperaturuntersuchungen mit S50-partikelverstärkten Verbundwerkstoffen unter Schwingungsverschleißbedingungen zeigen im Vergleich zu SiC-TiC- und SiC-TiB₂-Werkstoffen eine Verbesserung ihrer tribologischen Eigenschaften [WAE96].

3.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die Gleitverschleißversuche wurden an einem bei der BAM entwickelten Hochtemperaturtribometer (HTT) in Stift/Scheibe- Probenanordnung durchgeführt [GIE87] (Bild 3.4.1). Mit dem HTT war es möglich, kontinuierliche Reibungszustände mit jeweils unterschiedlichen Lasten, Gleitgeschwindigkeiten und Temperaturen unter Variation des Zwischenmediums zu untersuchen. Die Ofentemperatur wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Die maximale Temperaturschwankung des Ofens liegt mit der verwendeten Temperaturregelung vom Typ Naber Programm Controller C8 bei 35 °C. Die Umgebungstemperatur wird mit einem integrierten NiCr-Ni- Thermoelement nahe der Reibstelle gemessen.

Die Reibungskraft wurde senkrecht zur Normalkraft mittels eines HBM- Kraftaufnehmers (Typ: Z6H2) aufgenommen. Der lineare Verschleißbetrag wurde während des gesamten Versuchs am Ende der kardanisch gelagerten Welle über einen berührungslosen induktiven HBM- Wegaufnehmer (Typ: TR8) kontinuierlich gemessen. Mit Hilfe dieses Messsystems können lineare Verschleißbeträge bis zu 5 mm bei einer Auflösung von $\pm 1 \mu\text{m}$ gemessen werden. Der stationäre Probekörper, der an einem kardanisch gelagerten Lastarm befestigt war, wurde senkrecht zur rotierenden Scheibe mit einer Kraft von 10 N durch das an der Umlenkrolle hängende Gewicht belastet. Bild 3.4.1 zeigt eine drei dimensionale schematische Darstellung des Hochtemperaturtribometers. Die Infrarotaufnahme gibt die Pin-on-disk-Probenanordnung der stationären und der rotierenden Triboscheibe wieder.

Die Gleitverschleißversuche wurden nach DIN 50324 durchgeführt. Die scheibenförmigen Probekörper wurden an den mit Wasser abgekühlten Hohlwellen montiert. Die rotierende Scheibe wurde auf planparallelen Lauf überprüft und auf $\pm 20 \mu\text{m}$ ausgerichtet. Versuche mit der Paarung SSiC/S50 sind zweifach durchgeführt worden. Gleitverschleißversuche an selbst hergestellten Proben mit der Paarung SSiC/S100 wurden ebenfalls durchgeführt. Tribologische Untersuchungen der Paarung SSiC/S100 bei hohen Temperaturen sind auch aus der Literatur bekannt [HAB89, DON95]. Diese Ergebnisse dienen lediglich zu Vergleichszwecken der Ergebnisse der Paarung SSiC/S50. Vor Versuchsbeginn wurde der Ofen auf die Versuchstemperatur eingestellt und die Apparatur in ein thermisches Gleichgewicht gebracht, um die Messfehler zu beseitigen, die aus der Wärmeausdehnung der Bauteile und der Probekörper im Ofen resultieren. Zur Er-

mittlung der Reibungszahl und des Gesamtverschleißkoeffizienten konnte die Reibungskraft und der lineare Verschleißbetrag kontinuierlich gemessen werden.

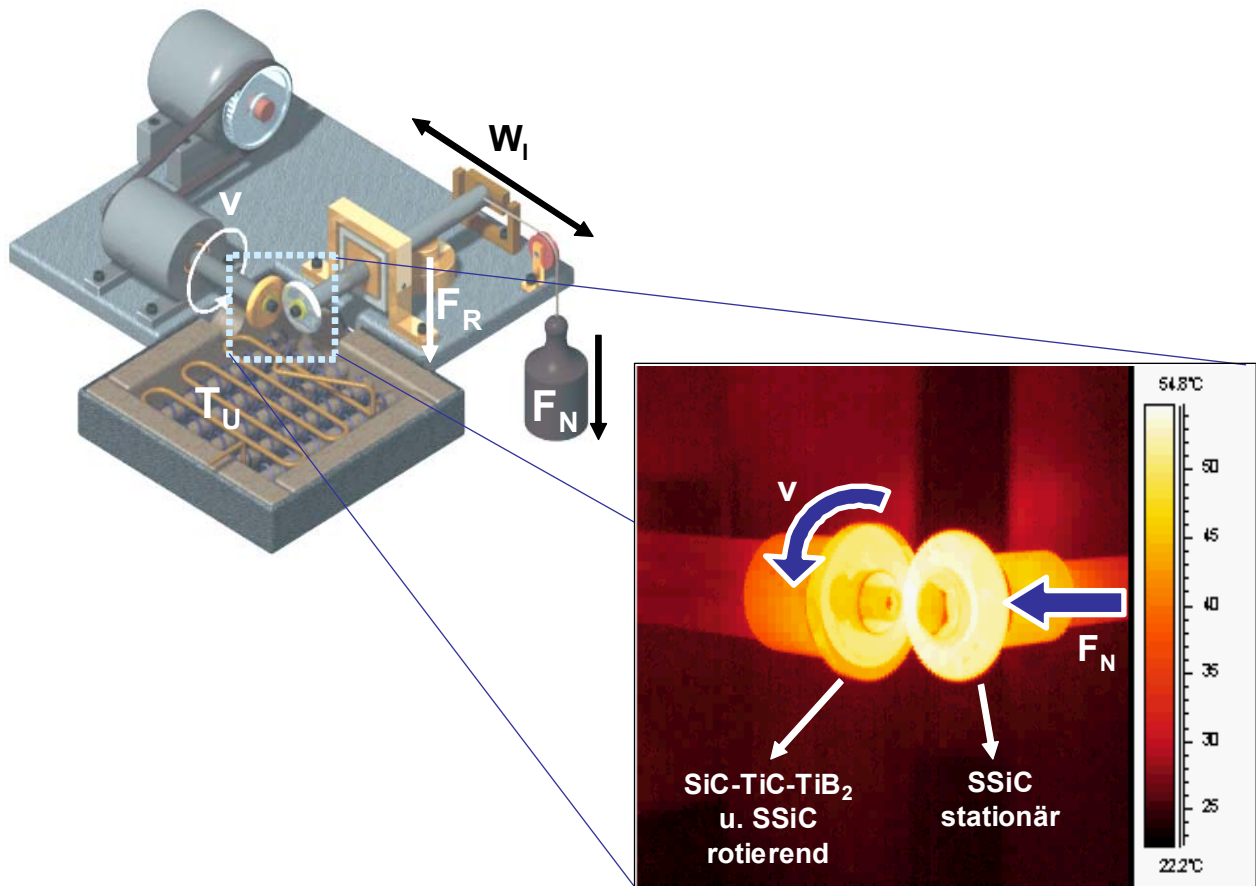


Bild 3.4.1: Hochtemperaturtribometer mit Infrarot-Bild der Probenanordnung

Nach der Methodik der Systemanalyse beinhaltet das Tribosystem jede mögliche funktionelle Kombination der Triboelemente einschließlich der thermisch und chemisch beeinflussten Umgebung [CZI78, CZI92]. Die Eingangsgrößen, die das Beanspruchungskollektiv bilden, werden über die Struktur des Tribosystems in Nutzgrößen (Ausgangsgrößen) umgewandelt. Während dieser Transformation, die die Funktion des Tribosystems verrichtet, entstehen Verlustgrößen, die durch geeignete Messverfahren quantifiziert werden können. Die Kenngrößen des innerhalb dieser Arbeit verwendeten Tribosystems lassen sich, wie in Bild 3.3.3 dargestellt, gliedern. Die Systemstruktur ist durch ein Infrarotbild der Pin-on-disk-Versuchsanordnung dargestellt. Weitere Systemkomponenten bzw. deren tribologisch relevanter Eigenschaften wurden an anderen Stellen dieser Arbeit behandelt. Die Versuchsparameter für Gleitverschleißversuche sind in Tabelle 3.4.1 zusammengestellt.

Die Versuchsdurchführung erfolgte unter Variation der Gleitgeschwindigkeit, der Temperatur, des Gleitweges und der Flächenpressung sowie nach Voroxidation der rotierenden S50-Proben. Die Messung der Reibungskraft (f) und des linearen Verschleißes (W_l) verlief für jeden Versuch kontinuierlich. Jede Messung wurde unter Konstanthaltung anderer Parameter in Luft durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse wurden parallel zum Versuch digital erfasst und für die graphische Weiterbearbeitung im ASCII-Format weitergeleitet.

Tabelle 3.4.1: Prüfparameter zur Untersuchung des Schwingungverschleißverhaltens

 $\{X\}$ Eingangsgrößen:

- Beanspruchungsart	gleiten
- Bewegungsablauf	kontinuierlich
- Normalkraft (F_N)	10 N
- Geschwindigkeit (v)	0,1; 0,5; 1; 2; 4 m/s
- Temperatur (T)	RT; 250; 500; 800 °C
- Gleitweg (s)	2 000; 20 000 m; 97 567 m (nur bei SSiC/S50);
- Voroxidationstemperatur	800 °C (nur bei SSiC/S50)
- Voroxidationsdauer	8; 16 h

Systemstruktur:

- Grundkörper:	stationäre Scheibe (pin), S100 (SSiC)
-- Eingriffsverhältnis	100%
- Gegenkörper und	rotierende Scheibe (disk) S50 (SiC-TiC-TiB ₂ ; 50:25:25 mol %)
-- Eingriffsverhältnis	S100 (SSiC) (begrenzte Versuchanzahl) $\leq 2\%$
- Umgebungsmedium	Laborluft; 20 - 50 % r. F.
- Zwischenstoff	ohne
- Reibungszustand	Festkörperreibung
- Flächenpressung (Radius der Wölbung auf dem stationären Probekörper)	$p_0 \text{ (SSiC/S100)} = 1383 \text{ MPa}$; $p_0 \text{ (SSiC/S50)} = 1484 \text{ MPa}$ $p_{0-R21} \text{ (SSiC/S50)} = 1244 \text{ MPa}$

 $\{Z\}$ Verlustgrößen:

werden quantifiziert durch:

- Reibungszahl (f)
- Gesamtverschleißkoeffizient (k)

$\{Y\}$ Ausgangsgrößen (Nutzgrößen): z.B. Bewegung, Kraft, Drehmoment,
Mechanische Energie

3.4.2 Probengeometrie und Berechnungsgrundlagen

Die Verschleißversuche wurden an ringförmigen Probekörpern (Triboscheibe) durchgeführt (Bild 3.4.2). Der Radius der stationären Triboscheibe betrug an der Mantelfläche 21 mm (R21) und am Umfang 6 mm (R6) (Bild 3.4.2a). Durch den Radius am Umfang konnte ein Punktkontakt mit der rotierenden Scheibe zu Beginn einer Messung hergestellt werden. Durch die Erhöhung des Radius vergrößert sich die Kontaktfläche. Dies wiederum führt zur Abnahme der Flächenpressung zu Beginn des Versuches. Nach dem Start der Messung entstand durch die Zunahme des linearen Verschleißbetrages aus dem Punktkontakt allmählich ein Flächenkontakt.

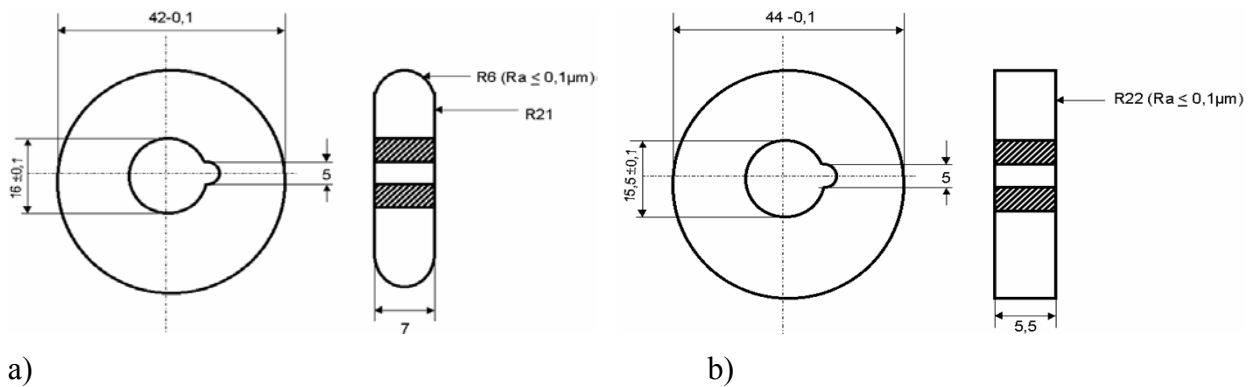


Bild 3.4.2: Geometrie und Maße des stationären (pin) (a) und rotierenden (disk) (b) Probekörpers

Vor dem Start der tribologischen Untersuchung wurden die Proben im Ultraschallbad mit Petroleumbenzin gereinigt und anschließend unter Heißluft getrocknet. Nach dem Polieren folgte die Messung der Oberflächenrauheit der zu beanspruchenden Triboscheiben mittels eines Tastschnittmessgeräts (Typ: Hommel Tester T20S) mit einem Tastspitzenradius von 5 µm. Dabei wurden die oberflächentopographischen Daten wie der Mittenrauwert (R_a), die gemittelte Rauhtiefe (R_z), die reduzierte Riefentiefe (R_{VK}) und die reduzierte Spitzenhöhe (R_{pk}) der Proben gemessen. Die Triboversuche wurden unter der Pin-on-disk-Versuchsanordnung durchgeführt (Bild 3.4.3).

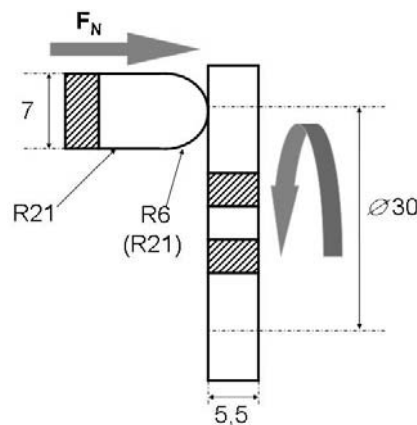


Bild 3.4.3: Pin-on-disk-Versuchsanordnung für Gleitverschleißversuche

Tabelle 3.4.2 zeigt die Startbedingungen für die jeweiligen Tribopaare. Die Berechnung erfolgt nach Gleichungen (Gl. 3.3.1-5). Aufgrund des Elliptischen Kontaktes (vgl. Bild 3.4.4) wurden die Gleichungen jedoch entsprechend modifiziert.

Tabelle 3.4.2: Startbedingungen für tribologische Versuche

Paarung	E_{ges} [MPa]	a [mm]	b [mm]	A_0 [mm ²]	δ_0 [µm]	p_0 [MPa]
SSiC/S100 (R6)	384339	0,072	0,048	0,012	0,54	1383
SSiC/S50 (R6)	427195	0,070	0,046	0,01	0,5	1484
SSiC/S50 (R21)	427195	0,062	0,062	0,012	0,45	1244

Zur Auswertung der tribologischen Messungen wurde das Verschleißvolumen ermittelt. Die erhaltene Verschleißfläche an den Gleitpaaren ist durch Mittelwertbildung vier lichtmikroskopischer Messungen bestimmt worden. Zur Vermeidung einer optischen Täuschung bei lichtmikroskopischen Messungen wurde diese mittels Tastschnittmessung wiederholt. Gleitpaare mit ähnlichen Festigkeits- und Härteeigenschaften zeigen an beiden Probekörpern Verschleißerscheinungen. Dies trifft auch hier zu, so dass am Ende des Verschleißversuches an der stationären Scheibe eine Kalotte und an der rotierenden Scheibe eine Verschleißspur entsteht (Bild 3.3.5).

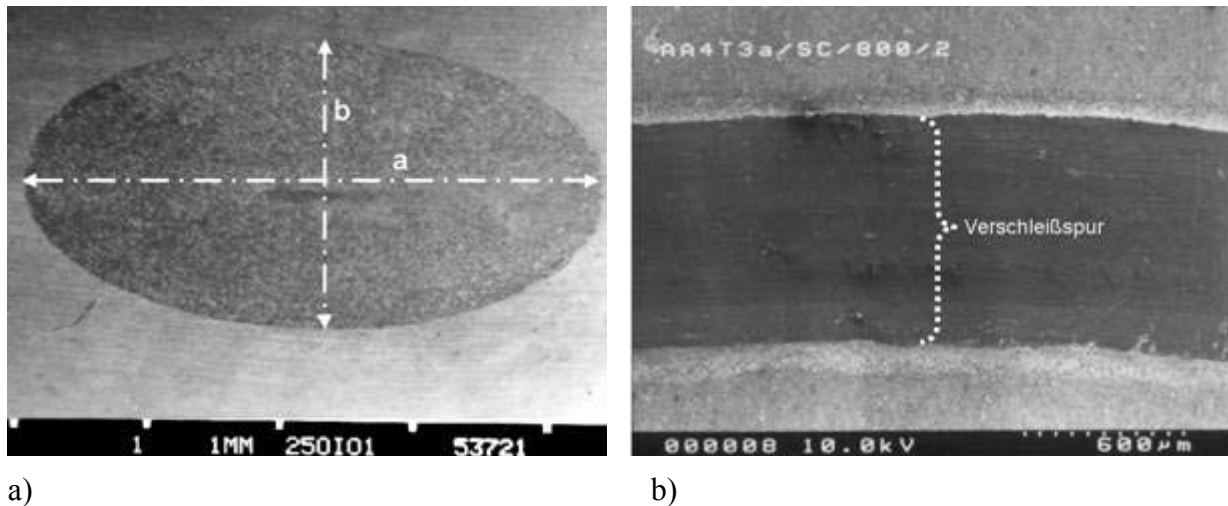


Bild 3.4.4: Die Kalotte am stationären Probekörper (a) und die Verschleißspur des rotierenden (b) Probekörpers

Das Gesamtverschleißvolumen eines Versuchs setzt sich aus dem Verschleißvolumen des rotierenden Probekörpers und dem Verschleißvolumen des stationären Probekörpers zusammen. Der volumetrische Verschleiß am Toroid wird auf Basis der lichtmikroskopisch bestimmten Abmessungen der Verschleißspur (Ellipse) nach den Gleichungen 3.4.1 bis 3.4.5 berechnet. Der volumetrische Verschleiß (W_v) am rotierenden Probekörper setzt sich aus dem Produkt des planimetrischen Verschleißbetrages (W_q) mit dem Verschleißspurenumfang wie folgt zusammen:

$$W_v = W_q \cdot \pi \cdot d_s \quad \text{Gl. 3.4.1}$$

d_s = Spurendurchmesser

Der lineare Verschleißbetrag (W_l) bzw. die Kalottenhöhe (h) des stationären Probekörpers ist wie folgt definiert:

$$h = 0,5 \cdot (h_a + h_b) \quad \text{Gl. 3.4.2}$$

$$h_a = \frac{d_a}{2} - \sqrt{\left[\left(\frac{d_a}{2}\right)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2\right]} \quad \text{Gl. 3.4.3}$$

$$h_b = \frac{d_b}{2} - \sqrt{\left[\left(\frac{d_b}{2}\right)^2 - \left(\frac{b}{2}\right)^2\right]} \quad \text{Gl. 3.4.4}$$

Da der Durchmesser der stationären Scheibe ($d_a = 42 \text{ mm}$) und der der Mantelfläche senkrecht zur Gleitrichtung ($d_b = 12 \text{ mm}$) vorgegebene Größen sind, wird „ h “ daraus errechnet.

Durch die errechnete Kalottenhöhe wird das Verschleißvolumen (W_v) an der stationären Triboscheibe ermittelt.

$$W_v = \left(\frac{\pi}{6}\right) \cdot h^2 \cdot \left[3\sqrt{2r' + 2r_b - h} \sqrt{2r_b - h} + h\right] \quad \text{Gl. 3.4.5}$$

$$r' = r_a - r_b = 15 \text{ mm} \quad \text{Gl. 3.4.6}$$

Mit den errechneten Werten der Verschleißvolumina beider Probekörper lassen sich die jeweiligen volumetrischen Verschleißkoeffizienten k_{v1} und k_{v2} berechnen, indem man das Verschleißvolumen durch Normalkraft F_N und Gleitweg s dividiert (Gl. 2.2.1). Die Summe der beiden Verschleißkoeffizienten der Gleitpaarung ergibt dann den Gesamtverschleißkoeffizienten k (Gl. 3.4.7).

$$k = k_{v1} + k_{v2} \quad \text{Gl. 3.4.7}$$

Die Reibungszahl (f) errechnet sich aus dem Verhältnis von Reibkraft (F_R) zu Normalkraft (F_N) (Gl. 2.1.1).

3.4.3 Gleitverschleißverhalten bis 800 °C

Die Reibungszahl bei den Paarungen SSiC/S100 und SSiC/S50 liegt zwischen $0,4 \leq f \leq 1$ und entsprechen damit den üblichen Werten der Festkörperreibung [CZI92] (Bild 3.4.5). Im Vergleich zu SSiC/S100 zeigt die Paarung SSiC/S50 eine größere Schwankungsbreite der Reibungszahl im Laufe des Versuches.

Die Gleitpaarung SSiC/S100 zeigt bei höheren Gleitgeschwindigkeiten eine Abnahme der Reibungszahl. Die Veränderung der Temperatur scheint hier keinen großen Einfluss auf die Reibungszahl zu haben. Nach Habig [HAB89] nimmt die Reibungszahl mit zunehmender Oxidschichtdicke auf SiC zu. Im allgemeinen liegt die Reibungszahl der Paarung SSiC/S100 im Temperaturbereich von RT bis 800 °C um $f = 0,7 \pm 0,1$. Allerdings wurden bei 250 °C und 0,1 bzw. 2 m/s Reibungszahlen von niedriger als $f < 0,6$ beobachtet.

Bei der Gleitpaarung SSiC/S50 wurde unter Raumtemperatur bei unterschiedlichen Gleitgeschwindigkeiten kein großer Unterschied der Reibungszahl festgestellt. Bei 500 °C und 800 °C Umgebungstemperatur zeigt die Reibungszahl mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit ein Maximum von 0,93 und 1,0 bei 1 m/s. Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 2 m/s wurde eine leichte Abnahme von 0,83 und 0,84 beobachtet. Unter 250 °C entsteht bei 1 m/s mit $f = 0,82$ ein Reibungsmaximum. Die minimale Reibkraft nach 2 000 m Gleitweg zeigt sich mit einer Reibungs-

zahl von $f = 0,42$ unter 250 °C bei 2 m/s . Im gesamten Versuchsverlauf wurde ein Maximum der Reibungszahl bei 1 m/s erreicht, die bei weiterer Zunahme der Gleitgeschwindigkeit wieder abnimmt. Im allgemeinen liegt hier die Reibungszahl im Temperaturbereich von RT bis 800 °C um $f = 0,8 \pm 0,2$. Allerdings wurde auch hier ein Reibungsminimum mit $f < 0,5$ bei 250 °C beobachtet.

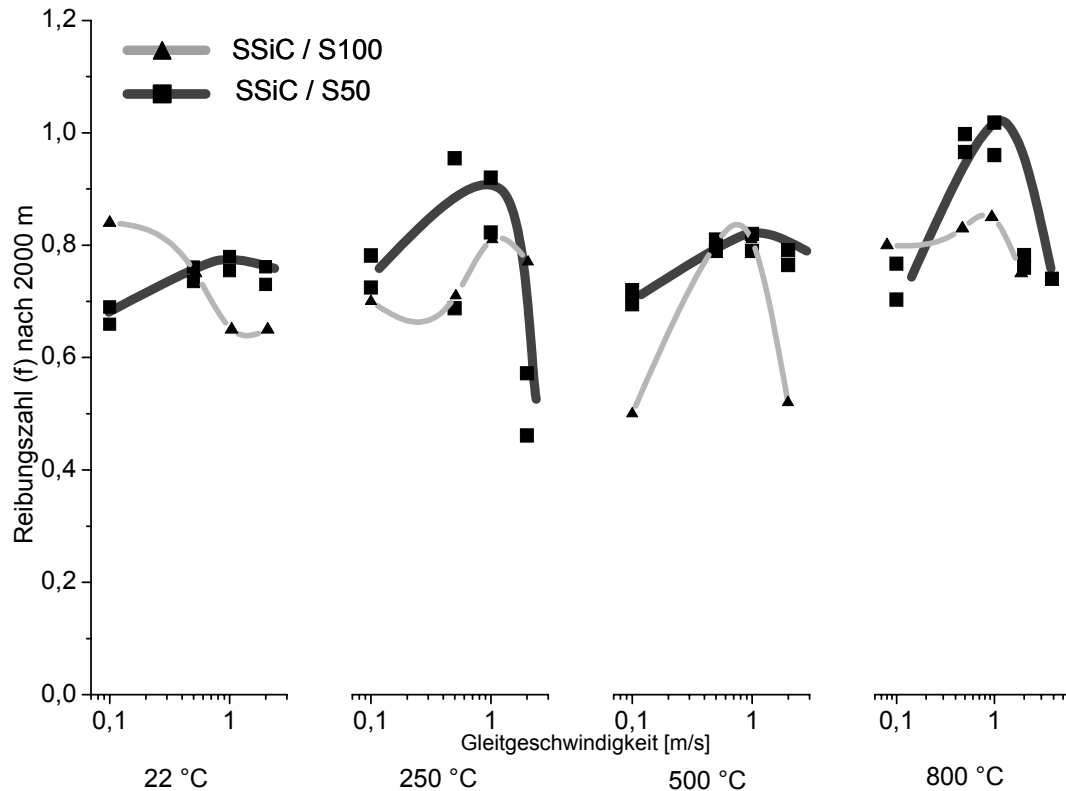


Bild 3.4.5: Reibungszahl als Funktion der Gleitgeschwindigkeit und der Temperatur bei den Paarungen SSiC/S100 und SSiC/S50

Der Verschleiß der SSiC/S100- und der SSiC/S50-Gleitpaarung zeigt eine starke Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit und der Umgebungstemperatur. Bild 3.4.6 zeigt den Gesamtverschleißkoeffizienten als Funktion der Gleitgeschwindigkeit und der Temperatur.

Die Referenzpaarung SSiC/S100 zeigt bei Raumtemperatur bis zu einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s keine große Veränderung des Verschleißes. Mit weiterer Zunahme der Gleitgeschwindigkeit steigt der Verschleiß allmählich. Die Erhöhung der Temperatur führt ebenfalls zu einem Anstieg des Verschleißes. Bei 250 °C und 500 °C jeweils bei einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s wurde ein Verschleißmaximum beobachtet. Bei 800 °C wurde eine Verschleißzunahme ab $0,5\text{ m/s}$ beobachtet.

Bei Raumtemperatur ist der Einfluss der Gleitgeschwindigkeit auf den Verschleiß der Paarung SSiC/S50 nicht signifikant. Der Gesamtverschleißkoeffizient liegt unterhalb von $10^{-6}\text{ mm}^3/\text{Nm}$ und zeigt damit eine Parallelität der Ergebnisse mit Ergebnissen der Schwingungverschleißversuche [WAE99]. Bei hohen Temperaturen steigt der Verschleiß vor allem bei niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten, während mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit eine Verschleißabnahme beobachtet wird. Der Rückgang des Verschleißes bei 800 °C beruht auf der flächendeckenden Bildung eines Oxidfilmes. Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s tritt ein Verschleißminimum ein, das sich bei 800 °C auf höhere Gleitgeschwindigkeiten verschiebt.

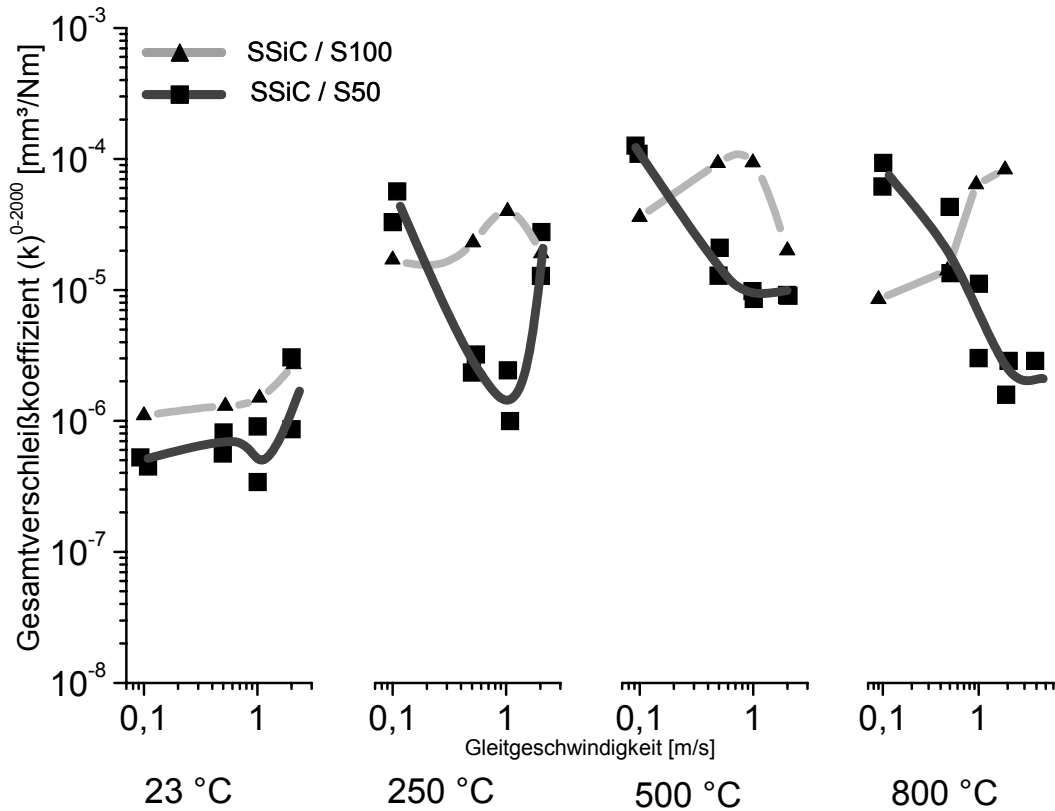
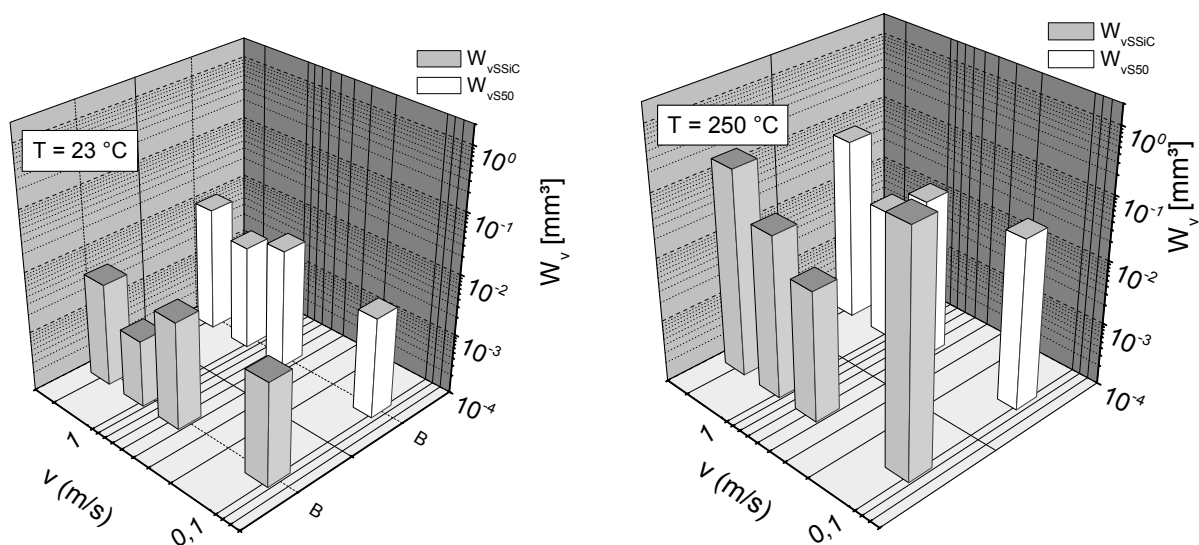


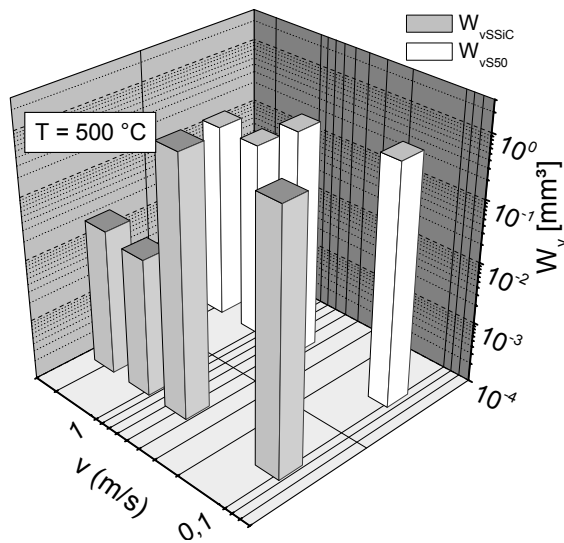
Bild 3.4.6: Gesamtverschleißkoeffizient als Funktion der Gleitgeschwindigkeit und der Temperatur bei den Paarungen SSiC/S100 und SSiC/S50

Bild 3.4.7 zeigt die Verschleißvolumina der einzelnen Probekörper am Gleitpaar SSiC/S50 unter Variation der Gleitgeschwindigkeit bei vier verschiedenen Temperaturen. Bei Raumtemperatur wurde im Vergleich zu Hochtemperaturergebnissen an beiden Gleitpaaren geringeres Verschleißvolumen beobachtet.

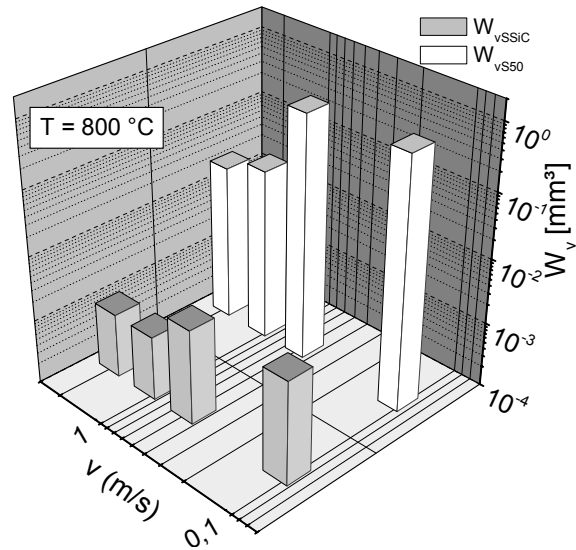


a) Verschleißvolumina bei RT

b) Verschleißvolumina bei 250 °C



c) Verschleißvolumina bei 500 °C



d) Verschleißvolumina bei 800 °C

Bild 3.4.7: Verschleißvolumen der stationären (pin) und der rotierenden (disk) Probekörper als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei vier verschiedenen Umgebungstemperaturen am Gleitpaar SSiC/S50

Bei Raumtemperatur wurde am stationären Probekörper das maximale Verschleißvolumen und damit auch sein höchster Gesamtverschleißkoeffizient mit $W_v = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ bei einer Gleitgeschwindigkeit von 2 m/s festgestellt. Im Vergleich dazu wird das höchste Verschleißvolumen des stationären SSiC mit $W_v = 6,13 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ bei 0,5 m/s beobachtet. Bei 250 °C Umgebungstemperatur nimmt das Verschleißvolumen im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Raumtemperatur außer bei 2 m/s mit abnehmender Gleitgeschwindigkeit zu. Hier wurde bei 0,1 m/s Gleitgeschwindigkeit mit $W_v = 6,09 \cdot 10^{-1} \text{ mm}^3$ an der stationären Scheibe ein höheres Verschleißvolumen erreicht als bei der rotierenden Scheibe mit $W_v = 5,02 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$. Das Maximum des Gesamtverschleißvolumens an beiden Gleitpaarungen wurde für alle Versuche bei 500 °C mit 0,1 m/s ermittelt. Der Verlauf des Verschleißvolumens bei dieser Temperatur zeigt eine Zunahme mit abnehmender Gleitgeschwindigkeit. Nach dem Maximum bei 500 °C nimmt das Verschleißvolumen bei weiterer Erhöhung der Umgebungstemperatur auf 800 °C wieder ab.

Innerhalb eines tribologischen Experimentes sind die Reibungszahl, der Verschleißkoeffizient und die Verschleißmechanismen Systemgrößen und damit eine Funktion der Versuchsparameter. Zum Verständnis dieser Größen werden im folgenden die systematische Variation des jeweiligen Versuchsparameters im einzelnen behandelt.

Der Einfluss der Gleitgeschwindigkeit wurde im Bereich von 0,1 m/s bis 4 m/s untersucht (Bild 3.4.8). Die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit bei der Festkörperreibung führt u.a. zur Erhöhung der reibbedingten Temperaturerhöhung. Dies kann die Oberflächenoxidation in der Grenzfläche und somit die Struktur des Tribosystems sowie ihre mechanischen Eigenschaften, wie z.B. durch plastische Verformung, beeinflussen. Folglich spielt die im Laufe des Triboversuches entstandene Grenzschicht eine Entscheidende Rolle für das Reibungs- und Verschleißverhalten der Probekörper in Kontakt. Das Bild 3.4.8 zeigt das Verschleißverhalten der Gleitpaare SSiC/S100 und SSiC/S50 als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C.

Bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten zeigt die Tribopaarung SSiC/S100 vergleichsweise einen niedrigeren Verschleiß. Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit tritt ein Wendepunkt im Verschleißverhalten der untersuchten Paarungen ein. Ab 0,5 m/s wurde an der Paarung SSiC/S100

mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit eine Zunahme des Verschleißes beobachtet, wohingegen der Verschleiß der Paarung SSiC/S50 abnimmt. Der Gesamtverschleißkoeffizient erreicht seinen höchsten Wert bei der Paarung SSiC/S100 bei einer Gleitgeschwindigkeit von 2 m/s mit $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Dagegen erreicht die Paarung SSiC/S50 ihren niedrigsten Wert mit $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ bei 2 m/s. Die Abnahme des Verschleißes bei dieser Paarung beruht auf

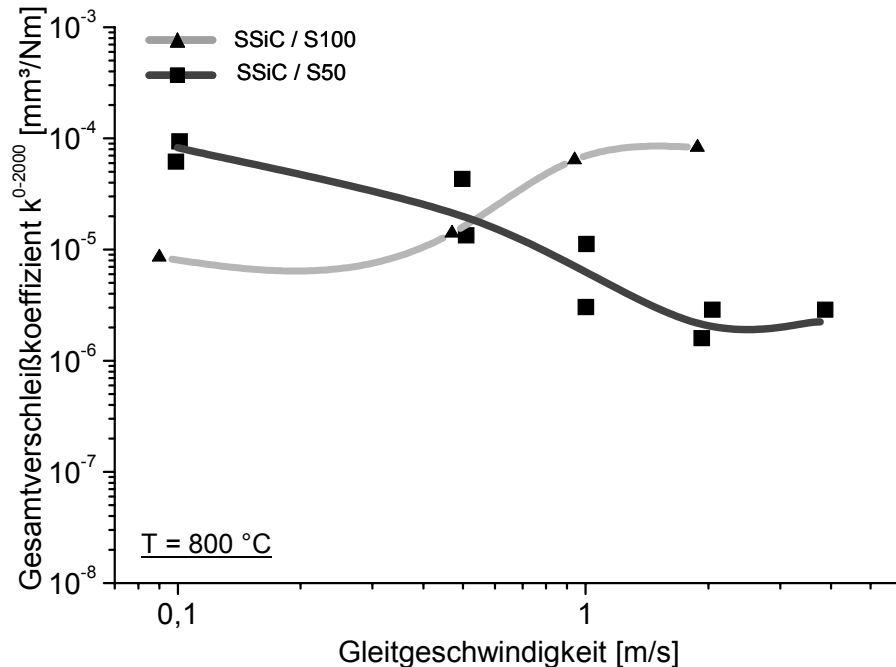


Bild 3.4.8: Gesamtverschleißkoeffizienten als Funktion der Gleitgeschwindigkeit der Gleitpaare SSiC/S100 und SSiC/S50 bei 800 °C nach 2 000 m (Ausschnitt aus Bild 3.4.6)

Der Einfluss der Umgebungstemperatur wurde im Bereich von 23 °C bis 800 °C untersucht. Eine Erhöhung der Umgebungstemperatur unter Konstanthaltung anderer Versuchsparameter fördert die chemische Reaktionsfreudigkeit auf der Oberfläche. In der Grenzfläche entstehen bei hohen Temperaturen hohe thermische Spannungen, die zum Bruch und Ausfall des Bauteiles führen können. Folglich führt die Temperaturerhöhung in erster Linie zur Oxidation der thermodynamisch nicht stabilen Werkstoffe des Stoffsystems SiC-TiC-TiB₂ sowie zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Die Erhöhung der Menge an Oxidationsprodukten mit zunehmender Temperatur kann das tribologische Verhalten abhängig von ihren Eigenschaften positiv oder negativ beeinflussen.

Bild 3.4.9 zeigt den Einfluss der Umgebungstemperatur auf das Verschleißverhalten der untersuchten Gleitpaare bei einer Gleitgeschwindigkeit von 2 m/s. Die Erhöhung der Temperatur beeinflusst den Verschleißverlauf entscheidend. Mit zunehmender Temperatur bis 250 °C zeigen beide Gleitpaare ähnliche Verschleißbeträge. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis auf 800 °C ändert sich der Verschleißverlauf. Die Paarung SSiC/S100 zeigt mit zunehmender Temperatur eine fast lineare Zunahme des Verschleißes bis 800 °C. Im Gegensatz dazu wurde bei der Paarung SSiC/S50 ab 250 °C ein kontinuierlich abnehmender Trend des Verschleißes beobachtet. Mit zunehmender Temperatur wird der Einfluss der Oxidation bzw. der in situ gebildeten Oxide in der Grenzfläche signifikanter. Durch ausreichende Menge an Oxidationsprodukten kann der Grundkörper vom Gegenkörper getrennt werden, so dass nur noch ein Oxid/Oxid-Kontakt in Grenzfläche herrscht. Im folgenden werden weitere Einflussgrößen auf das Verschleißverhalten der Gleitpaarung SSiC/S50 diskutiert.

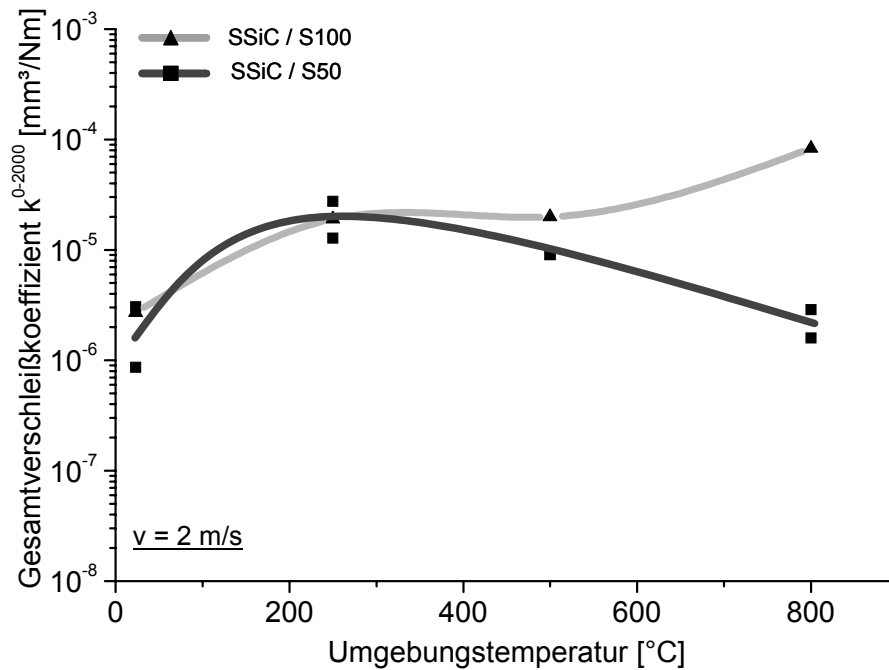


Bild 3.4.9: Gesamtverschleißkoeffizienten als Funktion der Umgebungstemperatur der Gleitpaare SSiC/S100 (S100 = SSiC) und SSiC/S50 (S50 = SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol %) bei 800 °C nach 2 000 m (Auszug aus Bild 3.4.6)

Der Einfluss der Flächenpressung wurde durch Variation der Kontaktfläche untersucht. Das Bild 3.4.10 zeigt das Reibungs- und Verschleißverhalten der Gleitpaarung SSiC/S50 als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei 800 °C unter Variation der Flächenpressung. Durch die Variation der Flächenpressung ändern sich die Größe der wahren Kontaktfläche und damit die Deformationseigenschaften der in situ entstandenen Oxidschicht bzw. des Grundmaterials. Die Flächenpressung kann durch die Änderung der Normalkraft oder die Änderung der Kontaktfläche kontrolliert werden [HAB80]. In dieser Arbeit wurde die Flächenpressung durch die Erhöhung des Radius der Kontaktstelle der stationären Triboscheiben von 6 mm auf 21 mm (vgl. Bild 3.4.3) reduziert. Die Erhöhung des Radius führt zur Zunahme der realen Kontaktfläche und damit zur Abnahme der Flächenpressung zu Beginn des Versuches. Durch die niedrige Flächenpressung gelangt man schneller in den Bereich der Tribooxidation bzw. zu einem stabileren Film. Die Berechnungen zur Flächenpressung sind in Tabelle 3.4.2 zusammengestellt.

Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 0,1 m/s mit niedriger Flächenpressung wird eine Reibungszahl von $f = 1,09$ erreicht, während bei höherer Flächenpressung die Reibungszahl bei $f = 0,7$ liegt. Die weitere Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit zeigt einen ähnlichen Verlauf der Reibungszahl bei beiden Flächenpressungen und nimmt mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit ab. Bei einer Gleitgeschwindigkeit von $v = 2$ m/s wurde eine Reibungszahl von $f \approx 0,7$ beobachtet.

Bei niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten wurde kein Unterschied bei den Verschleißkoeffizienten beobachtet, während sich das Verschleißminimum auf höhere Gleitgeschwindigkeiten verschiebt. Dong et al. [DON95] untersuchten den Einfluss der Normalkraft im Bereich von 3,2 bis 98 N. Oberhalb von 10 N dominiert Mikrobrechen den Verschleißprozess. Folglich steigt die Reibungszahl bei Ihren Experimenten bis auf $f = 0,78$.

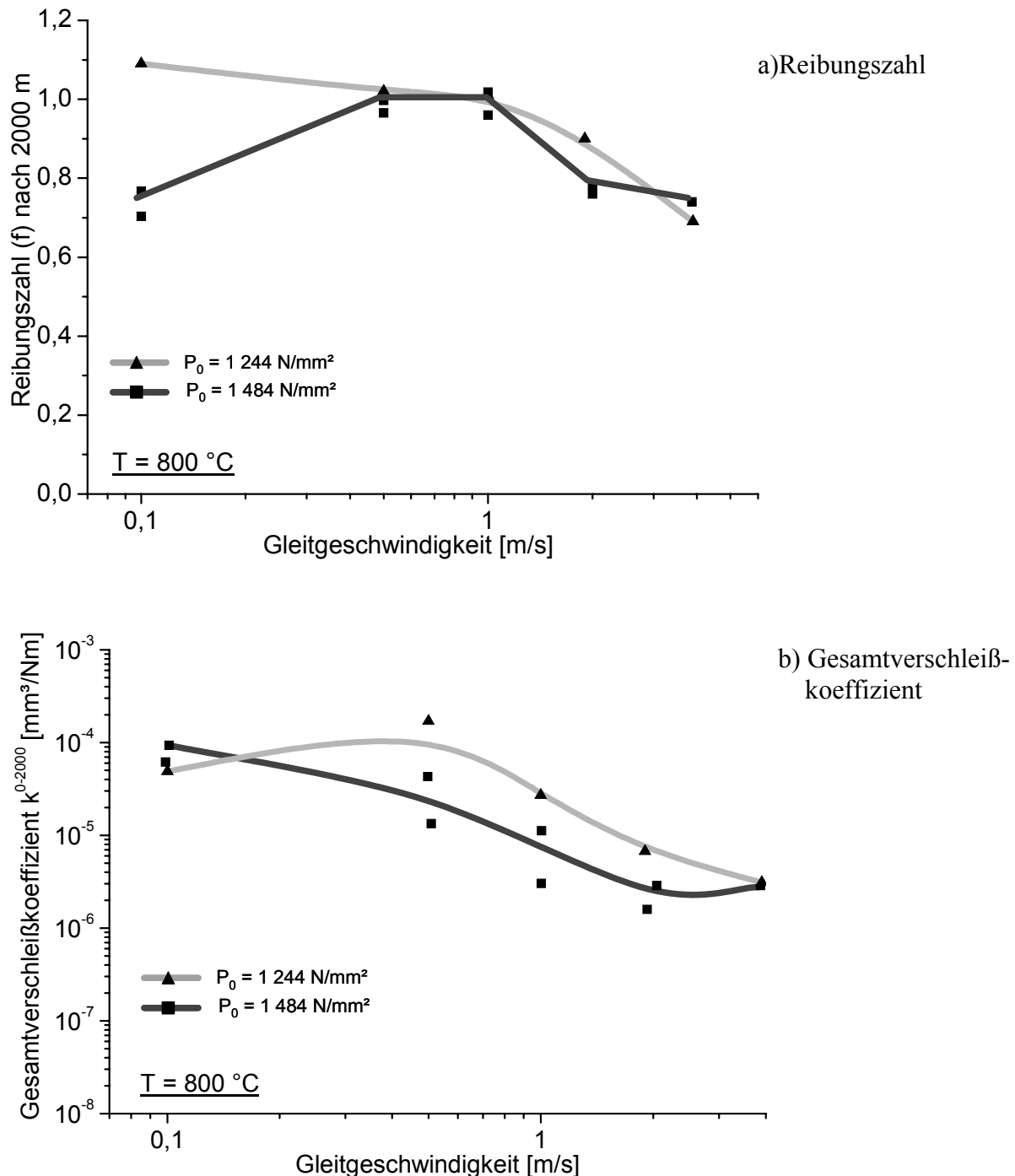


Bild 3.4.10: Reibungszahl (a) und Gesamtverschleißkoeffizienten (b) als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei 800 °C für variierte Flächenpressungen bei der Tribopaarung SSiC/S50

Der Einfluss des Gleitweges wurde im Bereich von 2 000 m bis 97 567 m untersucht. Der Gleitweg ist das Produkt von der Gleitgeschwindigkeit und der Versuchsdauer. Mit zunehmendem Gleitweg durchläuft das Tribosystem im allgemeinen drei Phasen (s. Bild 2.2.1a). Die Länge dieser drei Phasen ist von Eigenschaften bzw. Versuchsbedingungen des Tribosystems abhängig. Bild 3.4.11 zeigt das Reibungs- und Verschleißverhalten in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C nach drei verschiedenen Gleitwegen. Die hier dargestellten Reibungszahlen zeigen den Wert am Ende eines jeden Versuches (Bild 3.4.11 a). Bei konstanter Gleitgeschwindigkeit nimmt die Reibungszahl mit zunehmendem

Gleitweg ebenfalls zu. Nach einem Gleitweg von 97 567 m bei 3,9 m/s wurde eine Reibungszahl von $f > 1$ beobachtet (s. auch Bild 3.4.12).

Im Vergleich zur Reibungszahl wurde beim Verschleißkoeffizienten ein umgekehrter Trend beobachtet (Bild 3.4.11b). Mit zunehmendem Gleitweg nimmt der Gesamtverschleißkoeffizient ab. Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s konnte kein Einfluss des Gleitweges festgestellt werden. Bei höheren Gleitgeschwindigkeiten bis 4 m/s nimmt der Verschleiß mit zunehmendem Gleitweg ab. Dies ist auf eine im Laufe des Versuches in situ gebildete oxidische Verschleißschutzschicht zurückzuführen.

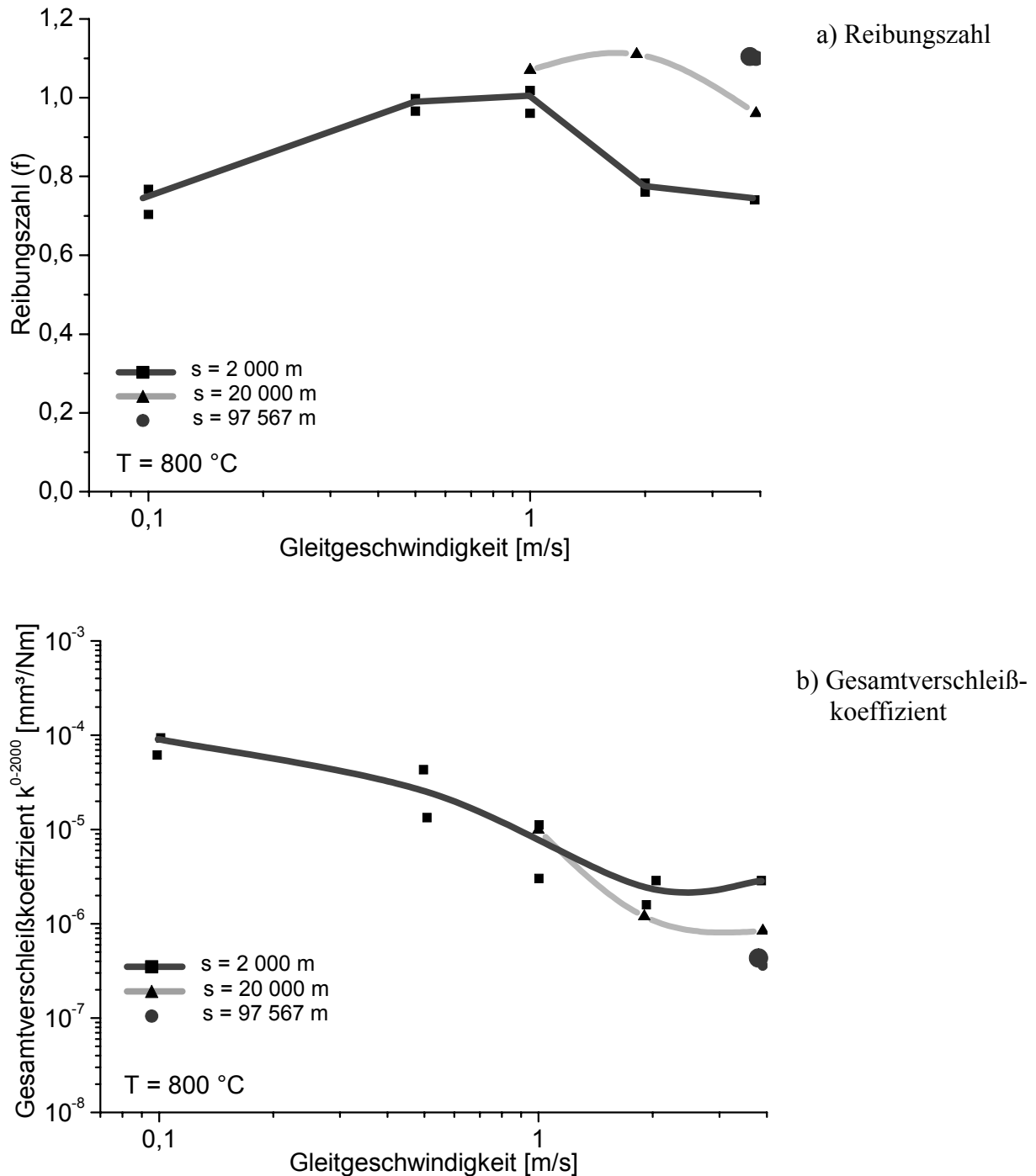


Bild 3.4.11: Reibungszahl (a) und Gesamtverschleißkoeffizienten (b) als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei 800 °C bei Variation des Gleitweges bei der Tribopaarung SSiC/S50

Bild 3.4.12 zeigt den Verlauf eines Gleitverschleißversuches bis zu einem Gleitweg von 97 567 m. Die Umgebungstemperatur betrug hier 800 °C bei einer Gleitgeschwindigkeit von 3,9 m/s. Der Verlauf der Reibungszahl zeigt einen Anstieg von $f \approx 0,7$ in den Anfangsstadien bis auf $f > 1$ zum Ende des Versuches. Im Vergleich zu den Versuchen mit kleinerem Gleitweg wurde hier eine geringere Schwankungsbreite der Reibungszahl beobachtet. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen wurde ein Gesamtverschleißkoeffizient von $3,57 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt.

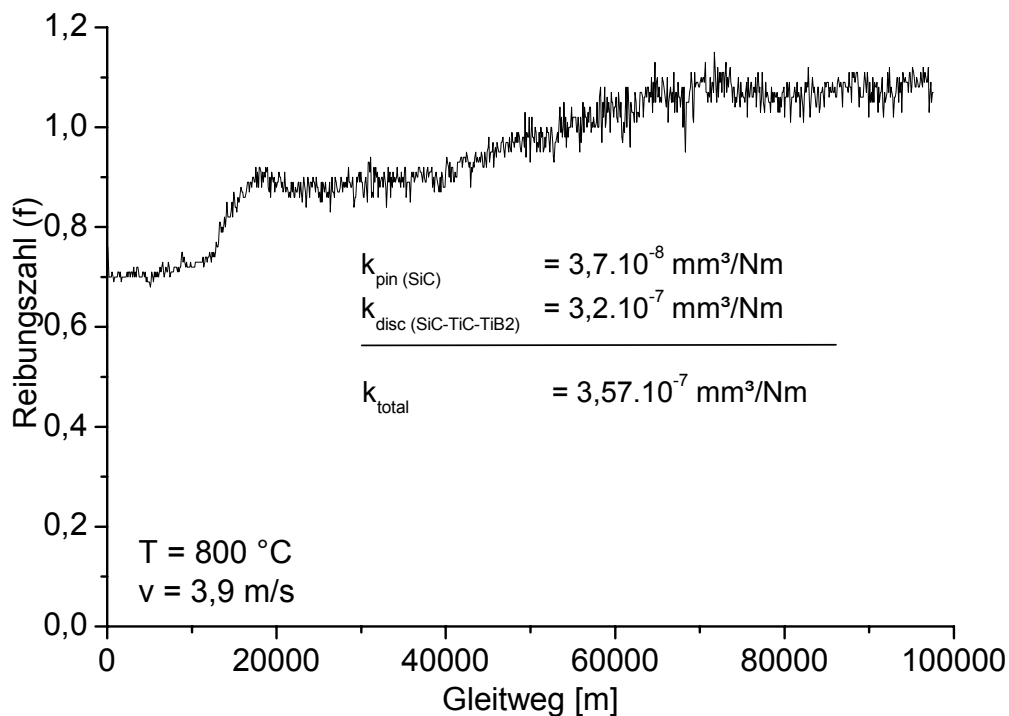


Bild 3.4.12: Reibungszahl als Funktion des Gleitweges bei $T = 800 \text{ °C}$ und $v = 3,9 \text{ m/s}$

Der im Laufe des Versuches in situ entstandene Oxidfilm spielt eine dominierende Rolle im tribologischen Verhalten. Aufgrund dessen wurde *der Einfluss der Voroxidation* auf das tribologische Verhalten untersucht. Die rotierende S50-Triboscheibe wurde 8 und 16 Stunden bei 800 °C voroxidiert (vgl. Kapitel 3.2). Auf diese Weise wurde auf der nichtoxidischen Triboscheibe eine Oxidschicht mit einer Gesamtschichtdicke von ca. 9 μm nach 8 Stunden und ca. 10 μm nach 16 Stunden Voroxidation erreicht (s. Bild 3.2.14). Durch Erhöhung der Voroxidationsdauer steigt vor allem die Rutil-Menge in der Oxidschicht vergleichsweise rapider (s. Bild 3.2.12). Die so voroxidierten Triboscheiben wurden bei 800 °C unter Variation der Gleitgeschwindigkeit auf ihr Reibungs- und Verschleißverhalten hin untersucht (Bild 3.4.13).

In allen drei Fällen durchläuft die Reibungszahl ein schwaches Maximum und nimmt bei höheren Gleitgeschwindigkeiten wieder ab. Nach 16 Stunden Voroxidation wurde eine geringfügige Abnahme der Reibungszahl im Vergleich zu den nicht voroxidierten und 8 Stunden voroxidierten Gleitpaarungen beobachtet. Dies könnte durch die mit der Voroxidationsdauer zunehmende Rutil-Menge ausgelöst worden sein. Nach 16 Stunden Voroxidation beträgt die Rutil-Menge auf der Oberfläche 50 Vol. % (vgl. Bild 3.2.12).

Bei Gleitgeschwindigkeiten von 0,1 m/s nimmt der Verschleiß mit zunehmender Voroxidationsdauer ab und erreicht nach 16 Stunden einen Wert von $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit durchläuft der Verschleiß zwischen 0,5 und 1 m/s einen Wendepunkt. Bei

höheren Gleitgeschwindigkeiten von $v \geq 2$ m/s zeigen die voroxidierten Paarungen im Vergleich zur nicht voroxidierten Paarung eine höhere Verschleißrate.

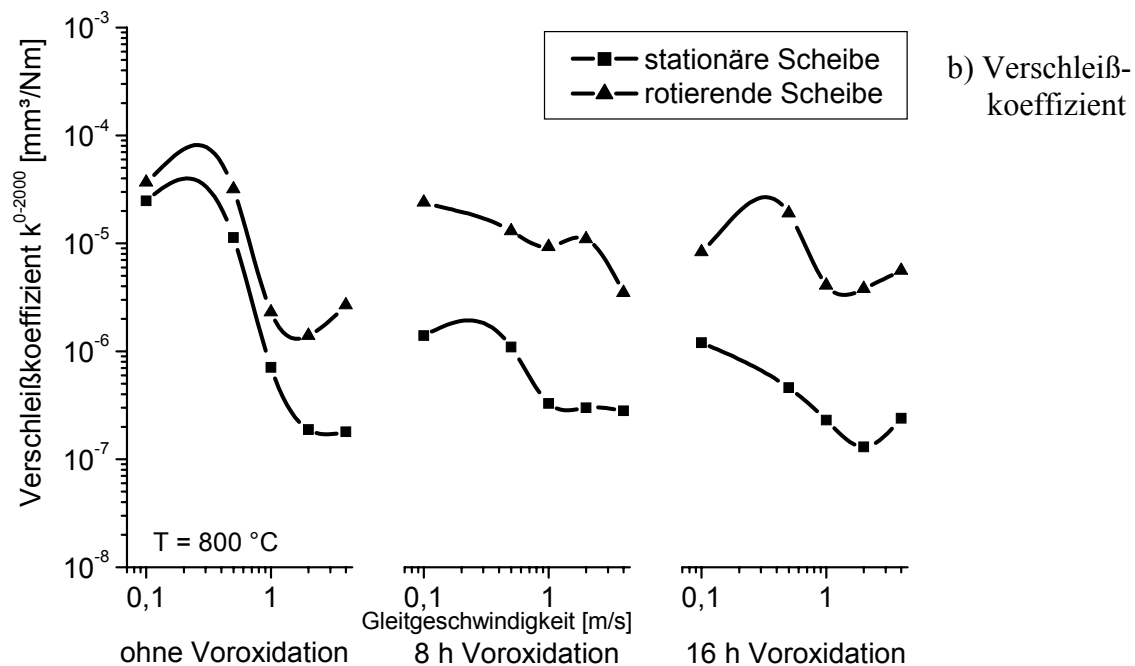
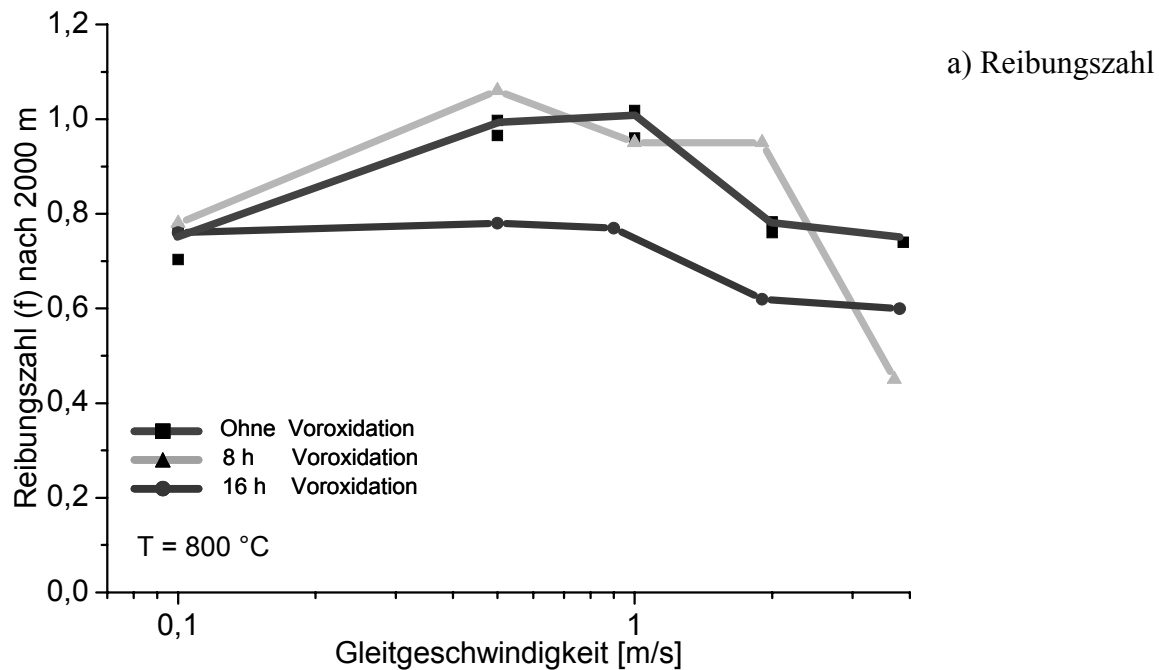
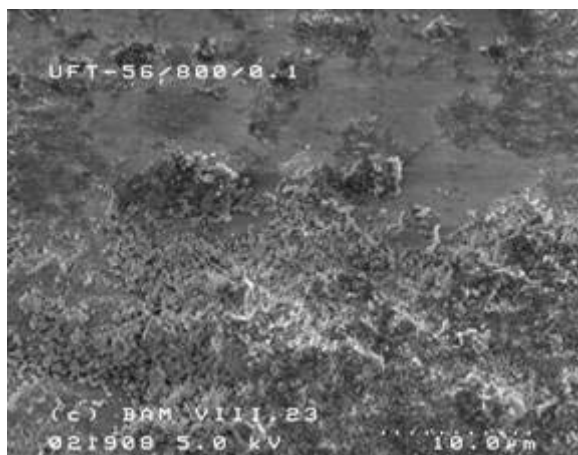


Bild 3.4.13: Reibungszahl (a) und Verschleißkoeffizient (b) als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei 800 °C bei der Tribopaarung SSiC/S50 (S50 = SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol %)

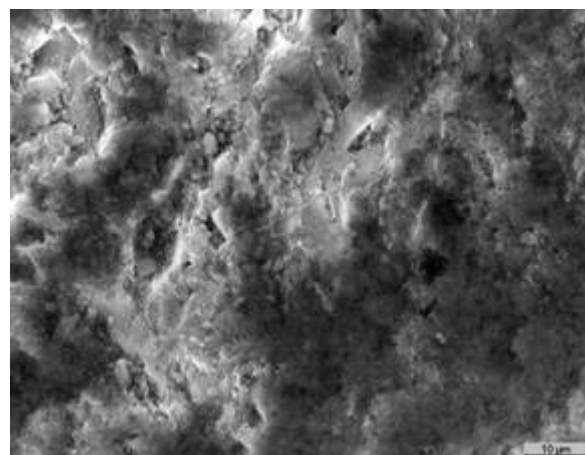
3.5 Oberflächencharakterisierung

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

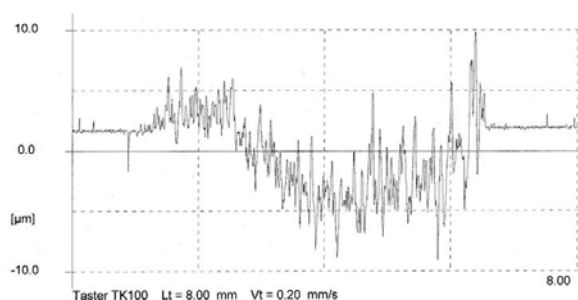
Um die Morphologie der Verschleißspur zu untersuchen, wurden sowohl auf dem rotierenden als auch auf dem stationären Probekörper rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen (Gerät: Hitachi S4100 und Cambridge Stereoscan 180) durchgeführt. *Der Einfluss der Gleitgeschwindigkeit* bei 800 °C (vgl. Bild 3.4.8) wurde in den folgenden REM-Bildern (Bild 3.5.1 bis Bild 3.5.8) dargestellt. Die Bilder 3.5.1 bis 3.5.4 geben einen Eindruck der Verschleißspur der Gleitpaarung SSiC/S100 nach der Belastung bei 800 °C mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit. Jeweils die entsprechende Tastschnittmessung der Verschleißspur auf dem rotierenden Probekörper ist dargestellt. Die Reibungs- und Verschleißergebnisse zu den ausgesuchten REM-Aufnahmen wurden bereits in Kapitel 3.4.3 diskutiert. Aus den REM-Bildern ist oxidische Grenzfläche zu erkennen. Die Oxidpartikel sind sowohl auf dem rotierenden als auch auf dem stationären Probekörper aufgetragen. Sie sind nicht kontinuierlich auf der Verschleißspur verteilt, sondern bilden kleine Inselchen oder liegen als lose Partikel auf der Oberfläche vor. Die losen Partikel zeigen eine runde Form mit einem Durchmesser von oft weniger als 1 µm. Auf allen Verschleißspuren wurde Mikrobrechen festgestellt. Die in der Grenzfläche entstandenen Oxidpartikel bedecken nicht die gesamte Verschleißspur bzw. Kontaktfläche und somit entstehen lokale „oxidfreie“ Flächen, wodurch ein SiC/SiC-Kontakt zustande kommt. Der SiC/SiC-Kontakt und die hohe lokale Flächenpressung aufgrund der hohen Rauigkeit (vgl. Kapitel 3.5.3) erleichtern das Mikrobrechen in der Grenzfläche. Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit wurde vor allem auf dem rotierenden Probekörper eine Zunahme und eine Anhäufung der Oxidschicht beobachtet. Die hier gebildete Oxidschicht bedeckt das nichtoxidische Grundmaterial nicht vollständig. Dadurch wird die Schutzfunktion der Oxidschicht gegen weitere Oxidation nicht gewährleistet. Die anhaltende Oxidation führt zu einem Anstieg an Verschleiß.



a) rotierende Scheibe

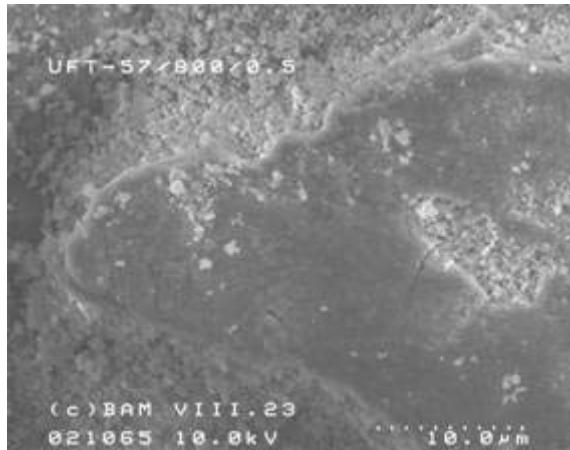


b) stationäre Scheibe

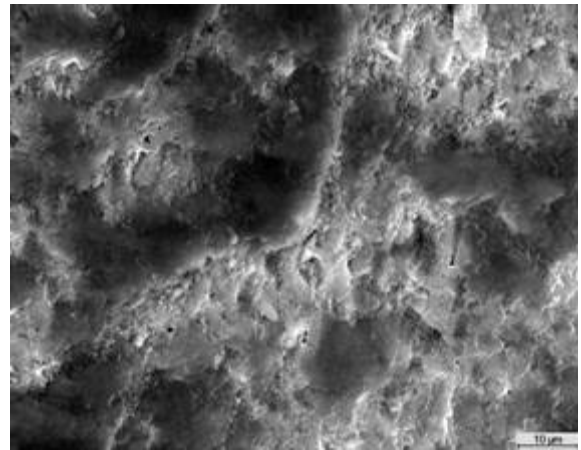


c) Profil der Verschleißspur auf S100

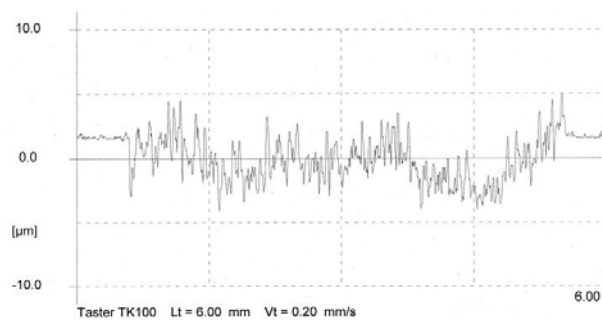
Bild 3.5.1: REM-Aufnahme der Gleitpaarung SSiC/S100 bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 0,1 m/s und Verschleißspurtopographie des rotierenden Probekörpers



a) rotierende Scheibe

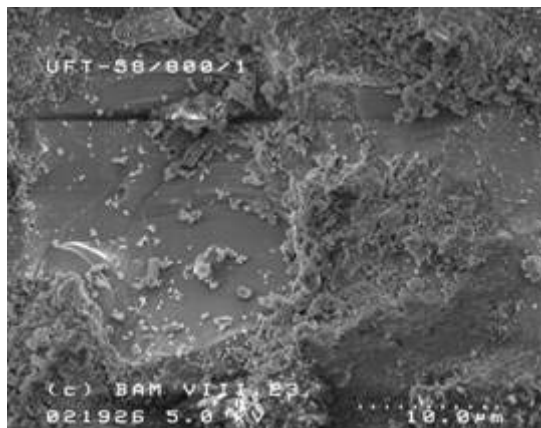


b) stationäre Scheibe

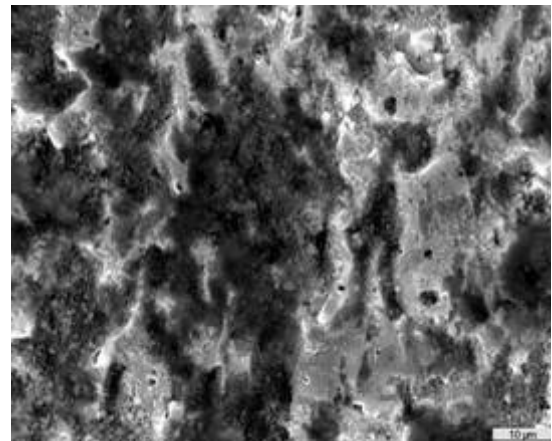


c) Profil der Verschleißspur auf S100

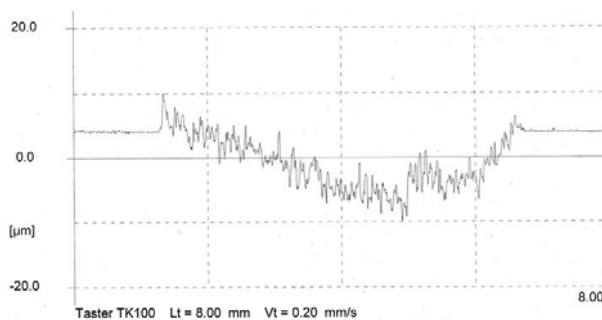
Bild 3.5.2: REM-Aufnahme der Gleitpaarung SSiC/S100 bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 0,5 m/s und Verschleißspurtopographie des rotierenden Probekörpers



a) rotierende Scheibe

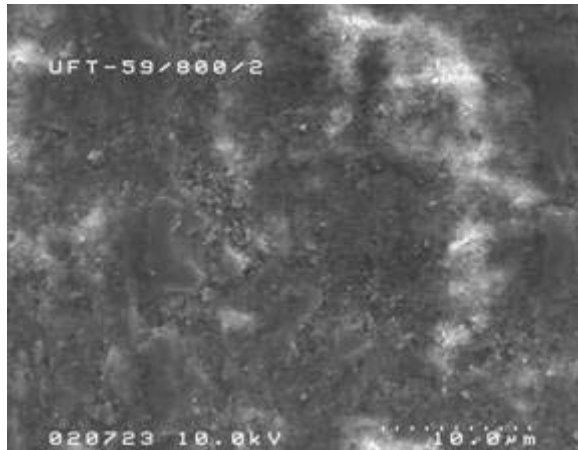


b) stationäre Scheibe

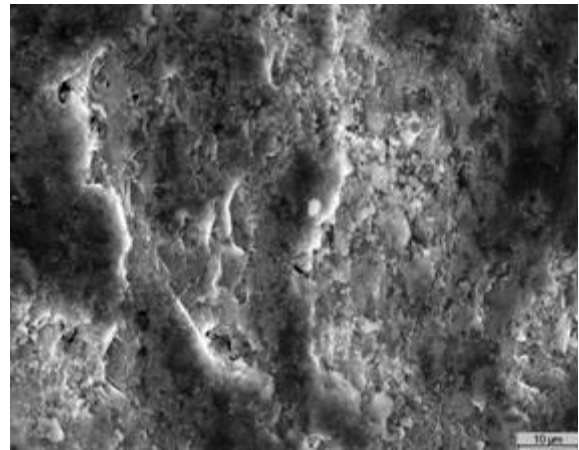


c) Profil der Verschleißspur auf S100

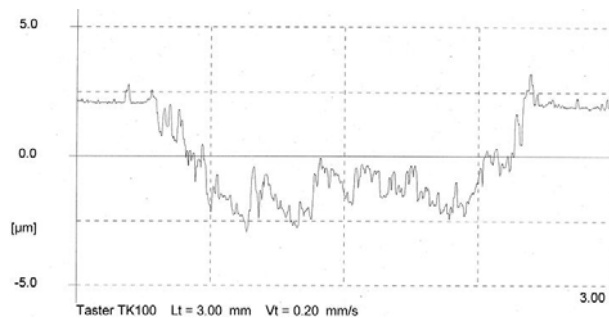
Bild 3.5.3: REM-Aufnahme der Gleitpaarung SSiC/S100 bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 1 m/s und Verschleißspurtopographie des rotierenden Probekörpers



a) rotierende Scheibe



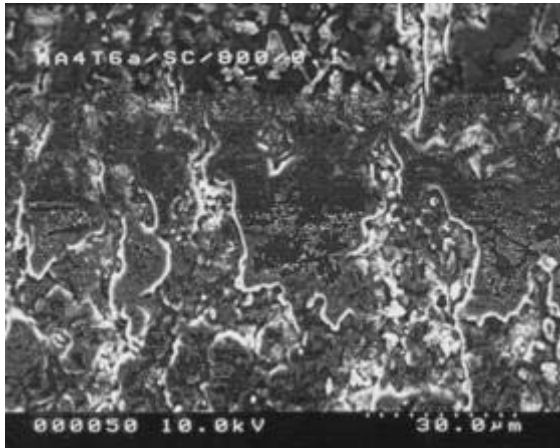
b) stationäre Scheibe



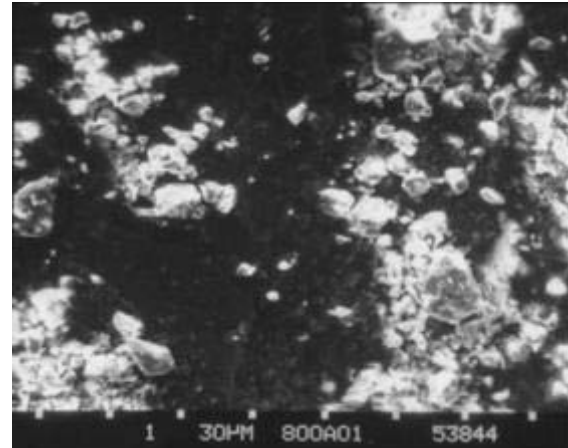
c) Profil der Verschleißspur auf S100

Bild 3.5.4: REM-Aufnahme der Gleitpaarung SSiC/S100 bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 2 m/s und Verschleißspurtopographie des rotierenden Probekörpers

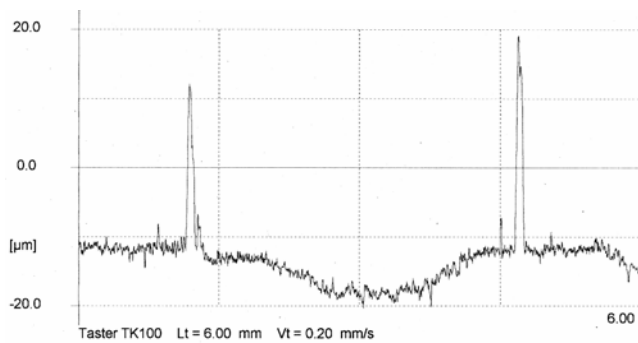
Die folgenden Bilder zeigen den *Einfluss der Gleitgeschwindigkeit* auf die Gleitpaarung SSiC/S50 bei 800 °C (Bild 3.5.5 bis Bild 3.5.8). Untersuchungen zum statischen Oxidationsverhalten deuten darauf hin (s. Kapitel 3.2), dass die in situ entstandenen Oxide bei 800 °C zum Teil in flüssiger Form vorliegen könnten. Das B_2O_3 tendiert dazu sich in SiO_2 zu lösen und somit in situ ein $SiO_2 \cdot B_2O_3$ -Glas (Borosilicatglas) zu bilden. Dieser Prozess wird unter tribologischer Beanspruchung beschleunigt, da durch die erzwungene Bewegung in der Grenzfläche eine intensive Durchmischung der gebildeten Oxide stattfindet. Bei hohen Temperaturen und hohen Gleitgeschwindigkeiten wird die Mischung bzw. Homogenisierung der Oxidschicht erleichtert. Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit wurde eine Abnahme der Rauigkeit der Verschleißspur beobachtet. Nach Gleitverschleißuntersuchungen wurde die in situ entstandene Oxidschicht auf beiden Probekörpern der Gleitpaarung SSiC/S50 beobachtet. Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 0,1 m/s ist die gebildete Oxidschicht von geringer lateraler Ausdehnung. Es bilden sich kleine Oxidinseln auf dem rotierenden Probekörper. Die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit fördert durch die Reibungswärme die Tribooxidation und die Scherung sowie die Zerkleinerung bzw. Zermahlung der gebildeten Verschleißpartikel. Dies führt zur Füllung des Abbott-Volumens in der Grenzfläche mit amorphen und kristallinen Oxiden. Bei Gleitgeschwindigkeiten von 2 m/s wird die Grenzfläche der Gleitpaarung vollständig mit einer Oxidschicht bedeckt. Der hier in situ entstandene Oxidfilm trennt den Gegenkörper vom Grundkörper.



a) rotierende Scheibe

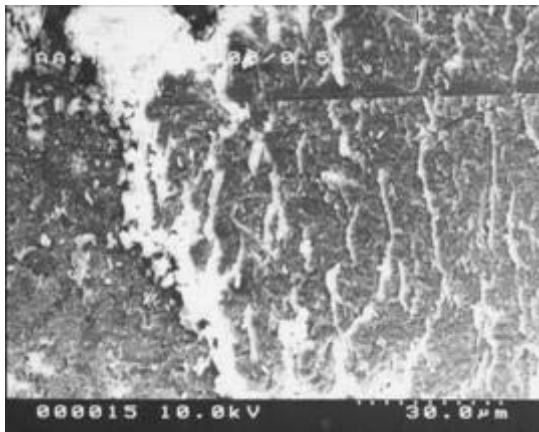


b) stationäre Scheibe

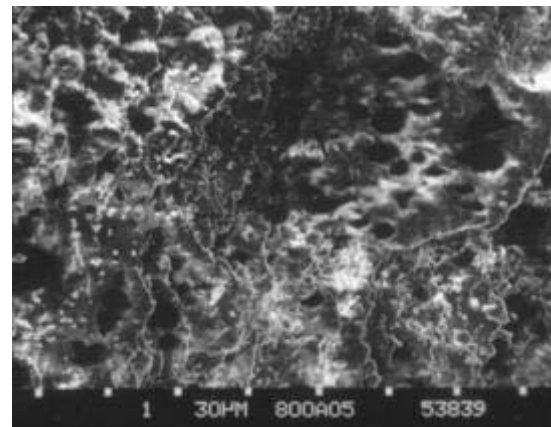


c) Profil der Verschleißspur auf S50

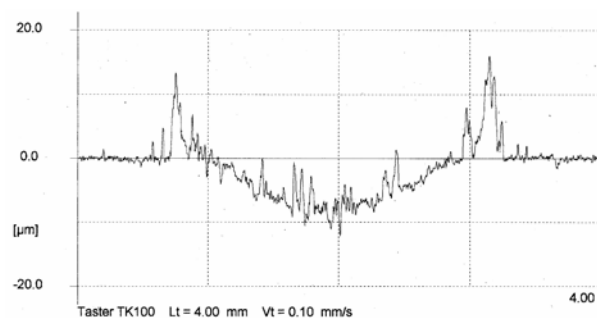
Bild 3.5.5: REM-Aufnahme der Gleitpaarung SSiC/S50 bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 0,1 m/s und Verschleißspurtopographie des rotierenden Probekörpers



a) rotierende Scheibe

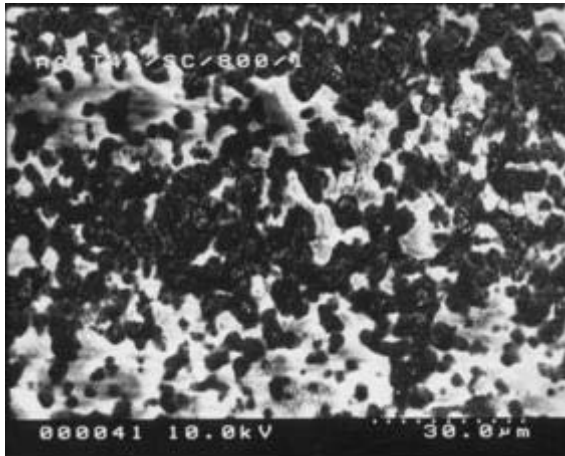


b) stationäre Scheibe

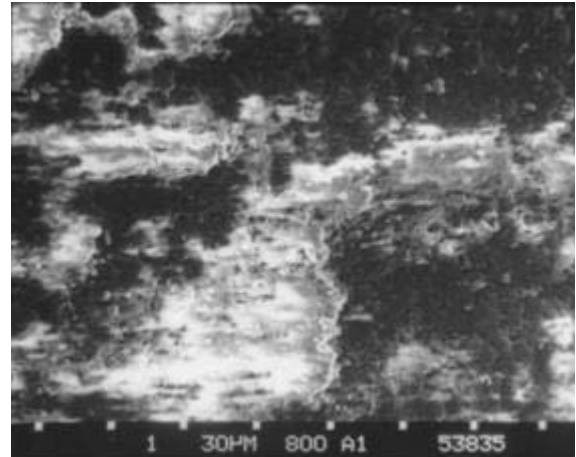


c) Profil der Verschleißspur auf S50

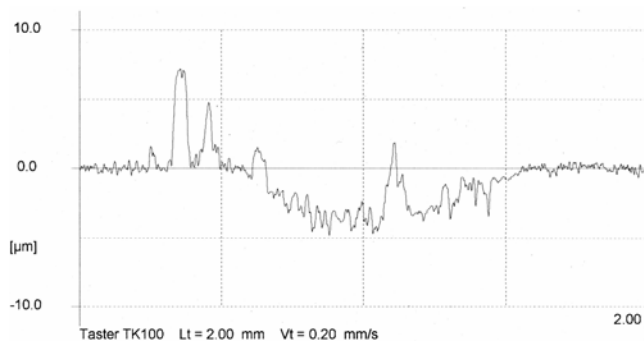
Bild 3.5.6: REM-Aufnahme der Gleitpaarung SSiC/S50 bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 0,5 m/s und Verschleißspurtopographie des rotierenden Probekörpers



a) rotierende Scheibe



b) stationäre Scheibe

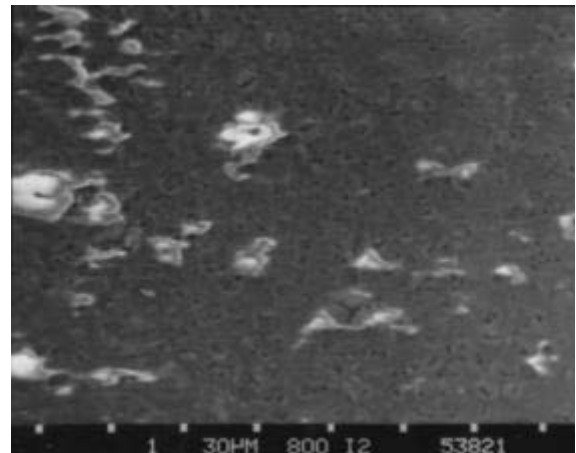


c) Profil der Verschleißspur auf S50

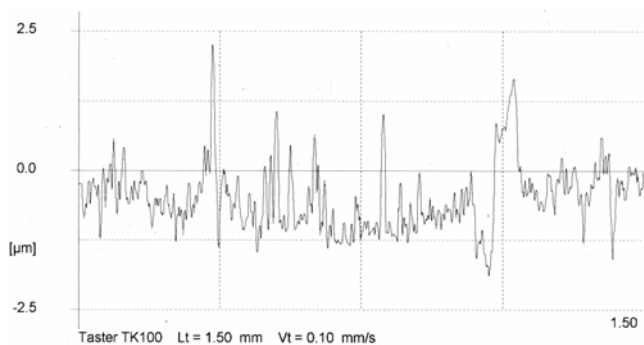
Bild 3.5.7: REM-Aufnahme der Gleitpaarung SSiC/S50 bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 1 m/s und Verschleißspurtopographie des rotierenden Probekörpers



a) rotierende Scheibe



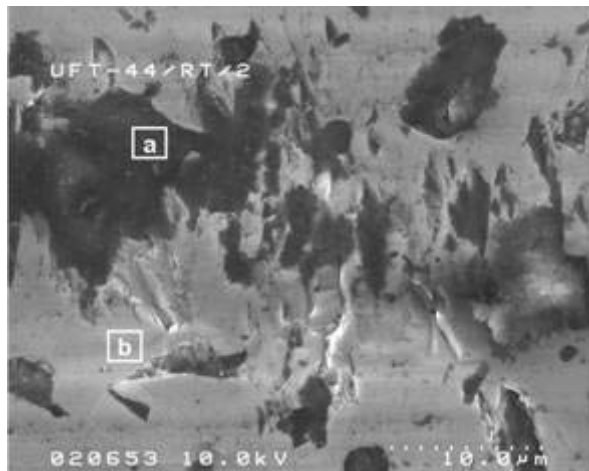
b) stationäre Scheibe



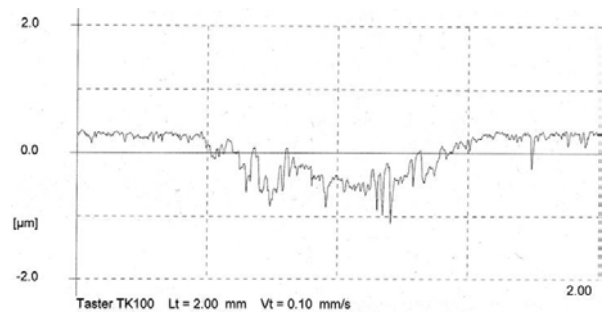
c) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.8: REM-Aufnahme der Gleitpaarung SSiC/S50 bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 2 m/s und Verschleißspurtopographie des rotierenden Probekörpers

Die folgenden REM-Bilder (Bild 3.5.9 bis Bild 3.5.14) geben einen Eindruck über den *Einfluss der Umgebungstemperatur* während der tribologischen Belastung wieder (vgl. Bild 3.4.9). Hier wurde bei einer Gleitgeschwindigkeit von 2 m/s die Verschleißspur der rotierenden Probe mit entsprechender Oberflächentopographie der Gleitpaarung SSiC/S100 bei einer Umgebungstemperatur bis 500 °C dargestellt. Eine REM-Aufnahme der Verschleißspur bei 800 °C und 2 m/s wurde bereits in Bild 3.5.4 dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Oxidmenge in der Verschleißspur zu. Bei Raumtemperatur spielt die relative Luftfeuchte durch Adsorption von Wasser eine bedeutende Rolle. Die Topographiebilder der Verschleißspuren zeigen eine relativ hohe Rauigkeit. Dies zeigt, dass sich in der Grenzschicht, die aus Oxidationsprodukten sowie Bruchstücken aus dem Grundmaterial besteht, kleine Anhäufungen bilden. Neben diesen Anhäufungen sind auch bei hohen Temperaturen und hohen Gleitgeschwindigkeiten kleine länglich gebildete runde bzw. kugelförmige lose Partikel sog. „Rollers“ zu finden.

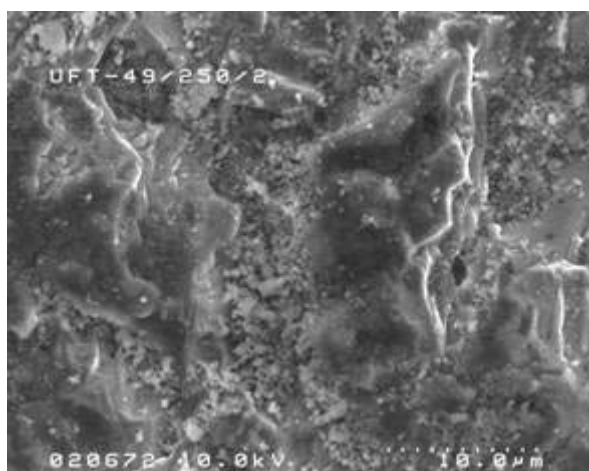


a) Verschleißspur

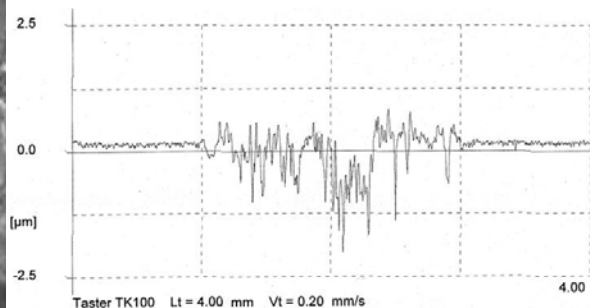


b) Profil der Verschleißspur auf S100

Bild 3.5.9: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S100 mit 2 m/s und einer Umgebungstemperatur von 23 °C

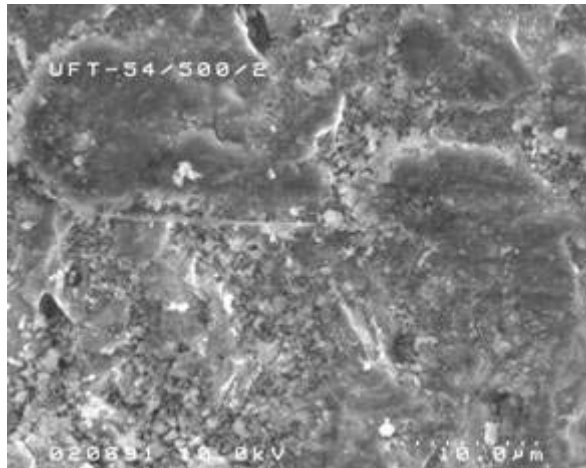


a) Verschleißspur

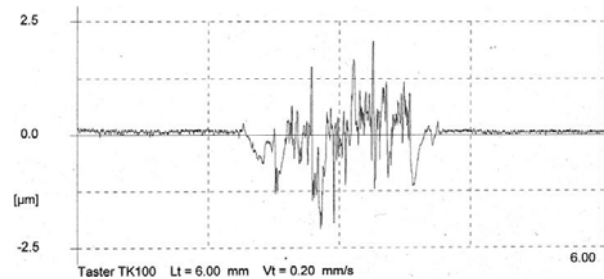


b) Profil der Verschleißspur auf S100

Bild 3.5.10: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) auf der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S100 mit 2 m/s und einer Umgebungstemperatur von 250°C



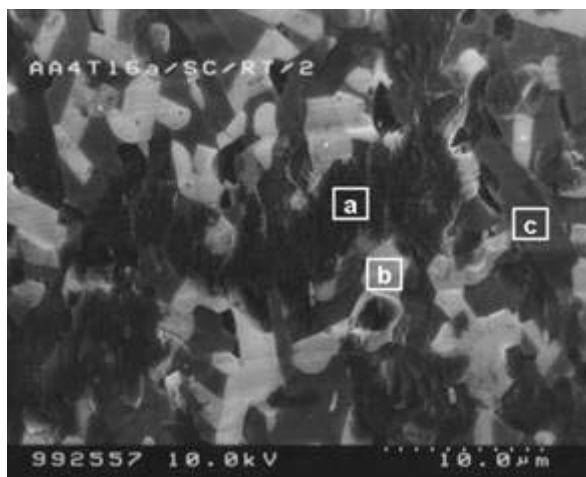
a) Verschleißspur



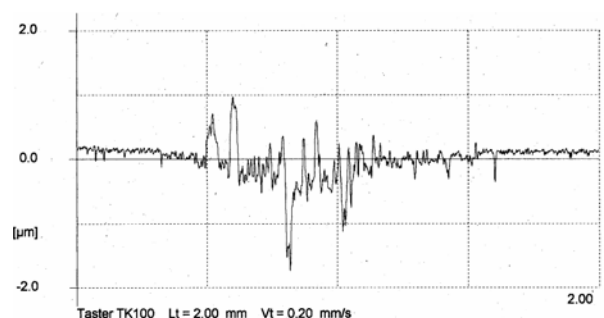
b) Profil der Verschleißspur auf S100

Bild 3.5.11: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S100 mit 2 m/s und einer Umgebungstemperatur von 500 °C

Die nachfolgenden Bilder (Bild 3.5.12 bis Bild 3.5.15) geben einen Eindruck über den Einfluss der Umgebungstemperatur bei der Gleitpaarung SSiC/S50 wieder. Hier wurde unter Konstanzhaltung der Gleitgeschwindigkeit bei 2 m/s die Umgebungstemperatur bis 500 °C erhöht. Versuchsergebnisse bei 800 °C können dem Kapitel 3.4.3 entnommen werden. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Oxidmenge in der Grenzfläche zu, während das nichtoxidische Grundmaterial unter der Oxidschicht verschwindet. Bei 250 °C und 500 °C enthält die Grenzschicht neben Oxidpartikeln auch Bruchstücke des Grundmaterials. Bei 800 °C wird die Verschleißspur durch die in situ entstandene Oxidschicht vollständig bedeckt. Der hier in situ entstandene Oxidfilm verteilt sich in der Grenzfläche im Laufe des Versuches besser. Im Vergleich zur Gleitpaarung SSiC/S100 zeigen die Verschleißspuren hier eine geringere Rauigkeit.

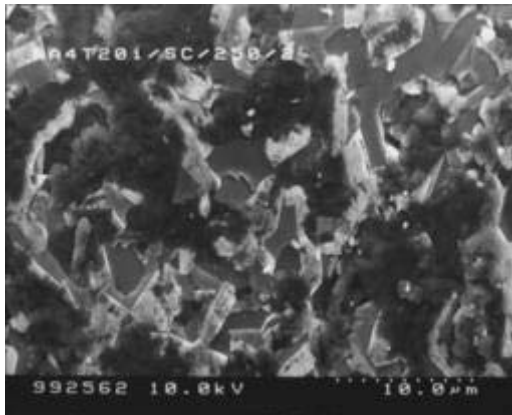


a) Verschleißspur

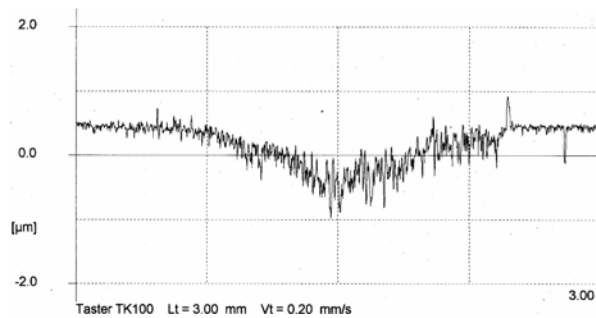


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.12: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Paarung SSiC/S50 mit 2 m/s und bei 23 °C Umgebungstemperatur

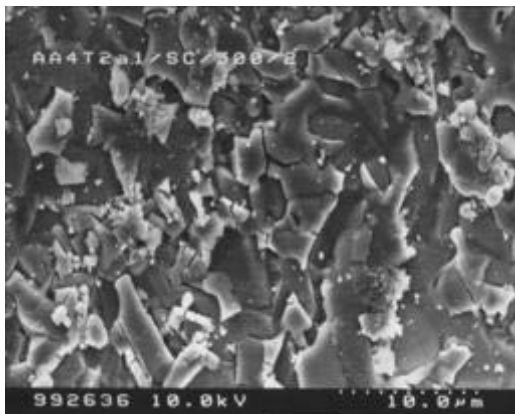


a) Verschleißspur

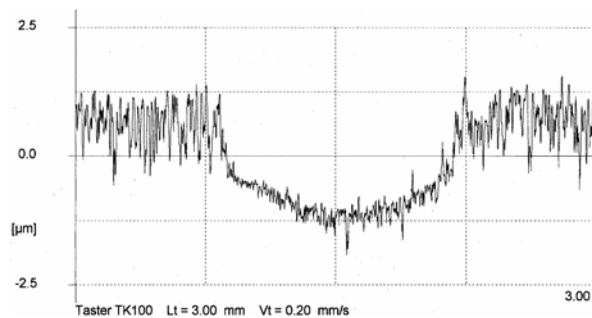


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.13: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Paarung SSiC/S50 mit 2 m/s und bei 250 °C Umgebungstemperatur



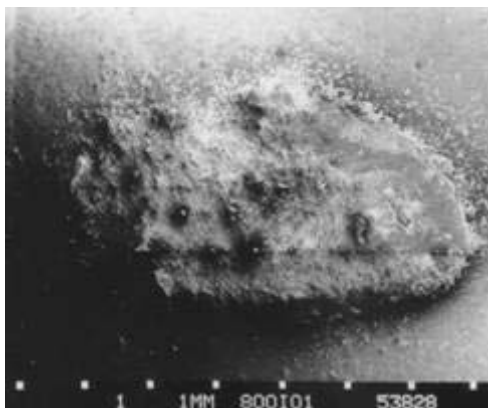
a) Verschleißspur



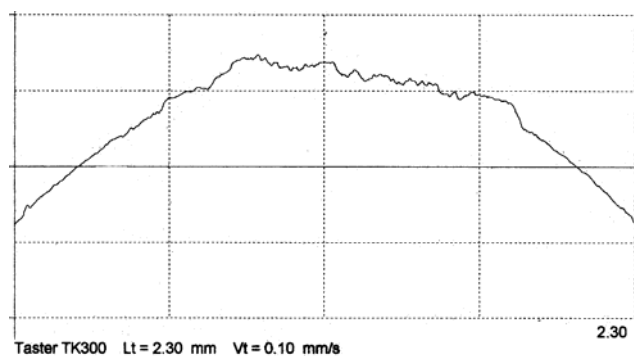
b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.14: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Paarung SSiC/S50 mit 2 m/s und bei 500 °C Umgebungstemperatur

Mit zunehmender Temperatur insbesondere bei 800 °C wurde eine Bedeckung der Kalotte mit dem in situ entstandenen Oxidfilm beobachtet (Bild 3.5.15). Zur Abmessung der Kalotte für die Berechnung des Verschleißkoeffizienten wurde der Oxidfilm weggekratzt.



a) Stationäre Scheibe

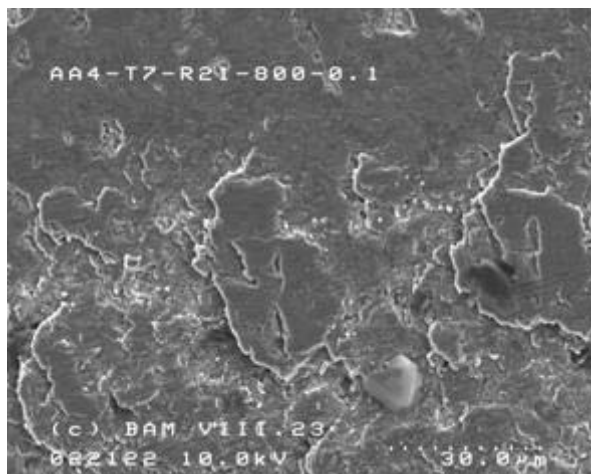


b) Oberflächentopographie

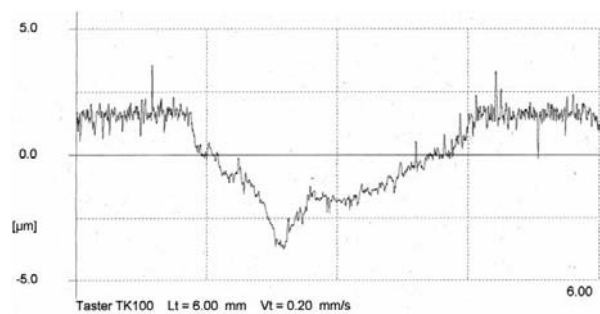
Bild 3.5.15: Übertrag auf die stationäre Scheibe (a) und die entsprechende Oberflächentopographie (b) bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und 0,1 m/s bei der Gleitpaarung SSiC/S50

Durch die Bedeckung des Gegenkörpers sowie des Grundkörpers mit dem Oxidfilm herrscht in der tribologischen Grenzfläche ein Oxid/Oxid-Kontakt. Durch die adhäsive Anhaftung Oxidschicht auf beiden Probekörpern bleibt der Oxid/Oxid-Kontakt im Laufe des Experimentes beständig. Die Scherebene befindet sich während der Gleitbewegung im mittleren Bereich des Oxidfilmes.

Die *Flächenpressung* wurde bei der Gleitpaarung SSiC/S50 bei einer konstanten Umgebungstemperatur von 800 °C für die Gleitgeschwindigkeit von 0,1 bis 4 m/s durch Veränderung des Probenradius variiert (vgl. Tabelle 3.4.2 und Bild 3.4.10). Die folgenden Bilder (Bild 3.5.16 bis Bild 3.5.20) zeigen REM-Aufnahmen und entsprechende Oberflächentopographien des rotierenden Probekörpers. Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit wurde eine Glättung der Verschleißspur und damit eine Abnahme der Rauigkeit beobachtet.

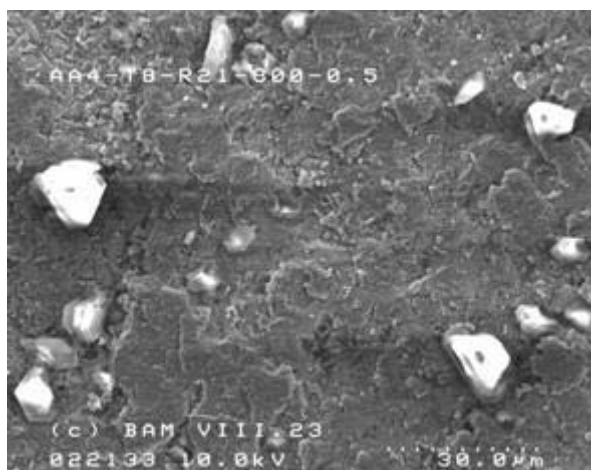


a) Verschleißspur

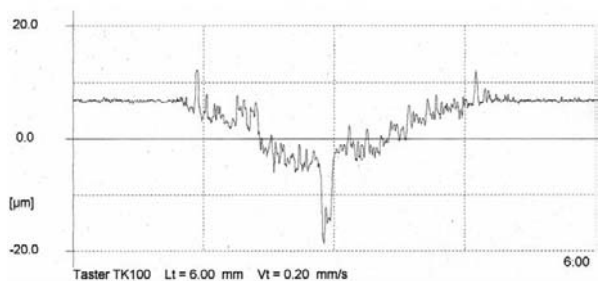


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.16: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) auf der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S50 mit $p_0 = 835 \text{ N/mm}^2$ bei 0,1 m/s und einer Umgebungstemperatur von 800 °C

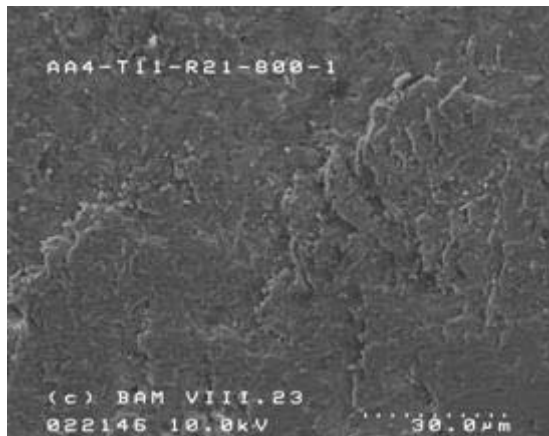


a) Verschleißspur

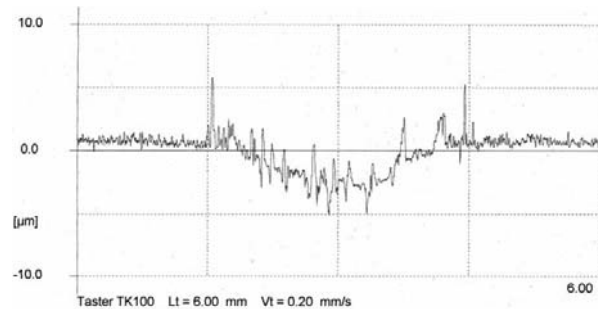


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.17: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) auf der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S50 mit $p_0 = 835 \text{ N/mm}^2$ bei 0,5 m/s und einer Umgebungstemperatur von 800 °C

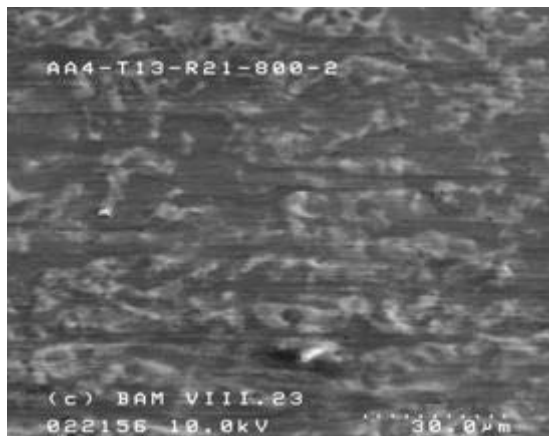


a) Verschleißspur

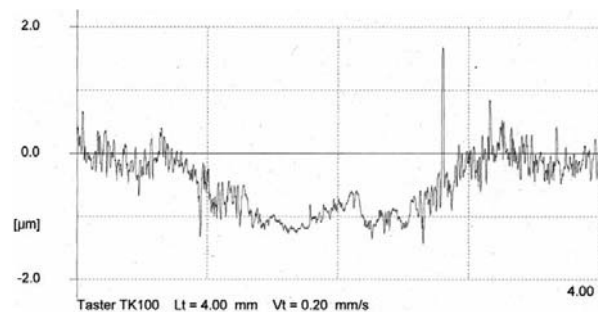


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.18: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) auf der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S50 mit $p_0 = 835 \text{ N/mm}^2$ bei 1 m/s und 800 °C

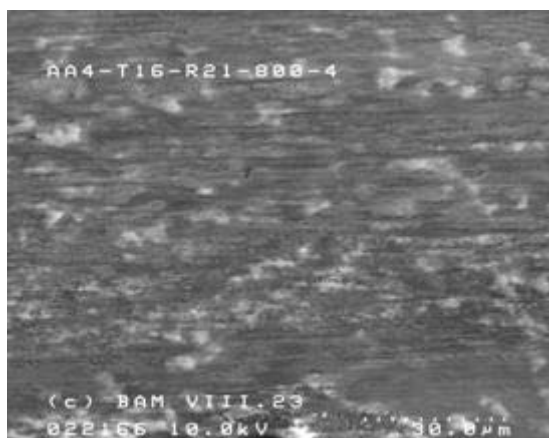


a) Verschleißspur

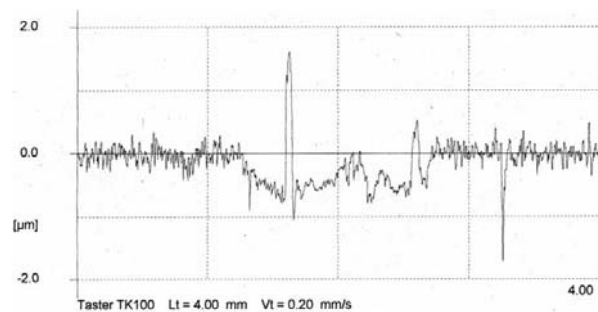


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.19: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) auf der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S50 mit $p_0 = 835 \text{ N/mm}^2$ bei 2 m/s und 800 °C



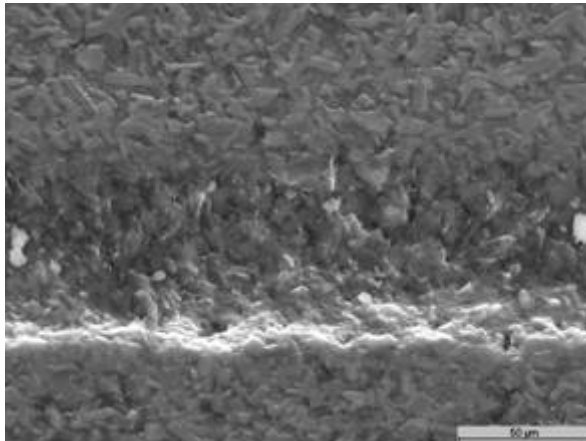
a) Verschleißspur



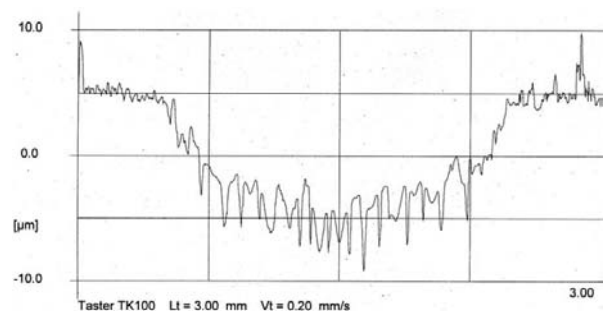
b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.20: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S50 mit $p_0 = 835 \text{ N/mm}^2$ bei 4 m/s und 800 °C

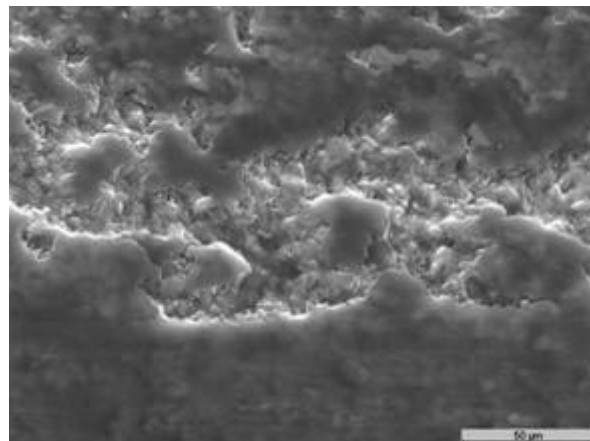
Der Einfluss des Gleitweges wurde bei 800 °C untersucht (vgl. Bild 3.4.11). Folgende REM-Aufnahmen mit entsprechenden Oberflächentopographien geben einen Eindruck über den Einfluss des Gleitweges wieder (Bild 3.5.21 bis Bild 3.5.24). Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s nimmt die Oxidschichtdicke mit zunehmendem Gleitweg ab. Auf beiden Probekörpern der Paarung SSiC/S50 bilden sich im Laufe des Versuches parallel zueinander laufende, ca. 2 µm tiefe Rillen. Auf der Kalotte der stationären Triboscheibe laufen die Rillen entlang der a-Ausrichtung (vgl. Bild 3.4.4). Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit wurde eine „Heilung“ der Verschleißspur bei Gleitwegen von 20 000 m beobachtet. Bei Gleitgeschwindigkeiten von 2 m/s sind nur noch einzelne Rillen zu sehen, während bei 4 m/s der Oxidfilm immer noch seine Beständigkeit bewahrt. Die am Kalottenrand liegenden Abriebpartikel fördern die Rillenbildung. Aufgrund dessen wurde der Gleitweg bei einer Gleitgeschwindigkeit von 3,9 m/s bis auf 97 567 m erhöht. Das Bild 3.5.24 zeigt REM-Aufnahmen der Verschleißspur und der Kalotte. Der in situ entstandene Oxidfilm bedeckt die Verschleißspuren auf beiden Seiten der Gleitpaarung vollständig. Der Oxidfilm trennt die beiden nichtoxidischen Probekörper voneinander und dominiert das Verschleißverhalten. Aufgrund der Stabilität des Oxidfilmes auch nach 97 567 m bleibt der Verschleiß mit einem Gesamtverschleißkoeffizienten von $k = 3,57 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ relativ niedrig (vgl. Bild 3.4.12).



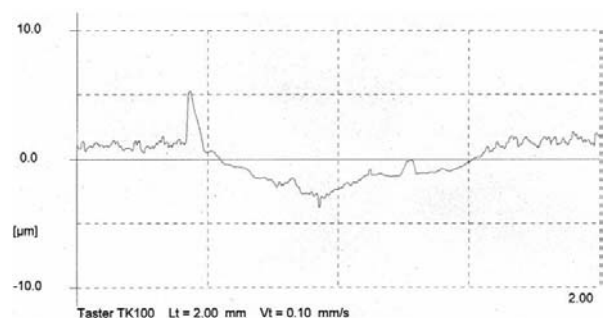
a) Verschleißspur



b) Profil der Verschleißspur auf S50

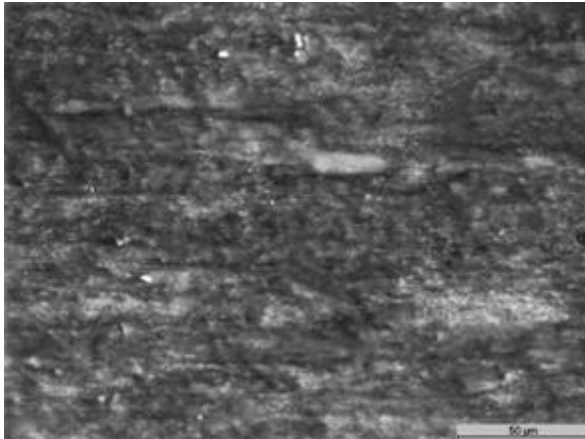


a) Verschleißspur

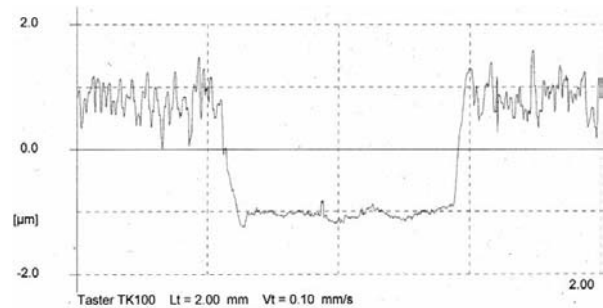


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.22: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S50 nach 20 000 m bei 2 m/s und 800 °C

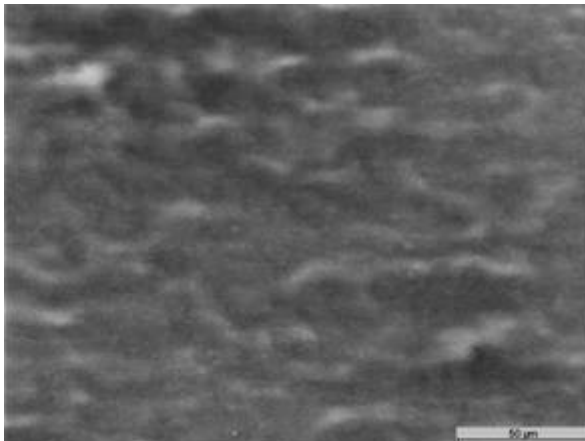


a) Verschleißspur

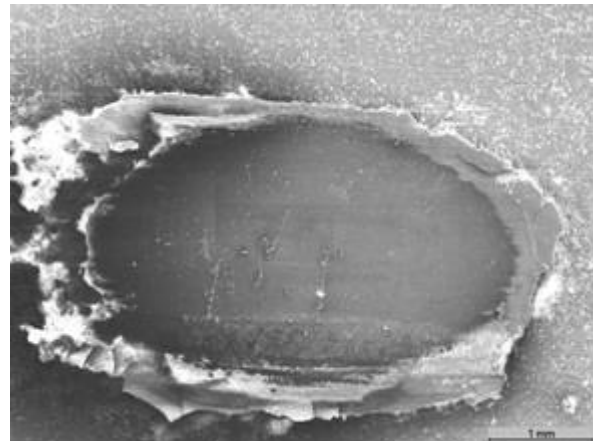


b) Profil der Verschleißspur auf S50

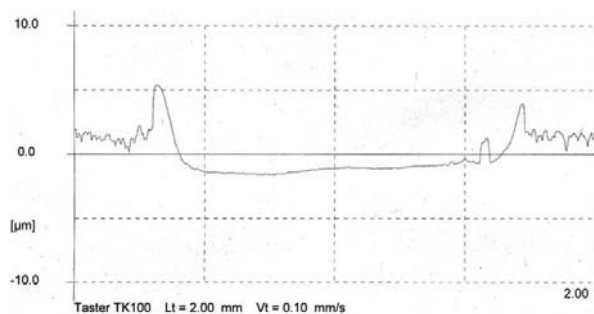
Bild 3.5.23: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Paarung SSiC/S50 nach 20 000 m bei 4 m/s und einer Umgebungstemperatur von 800 °C



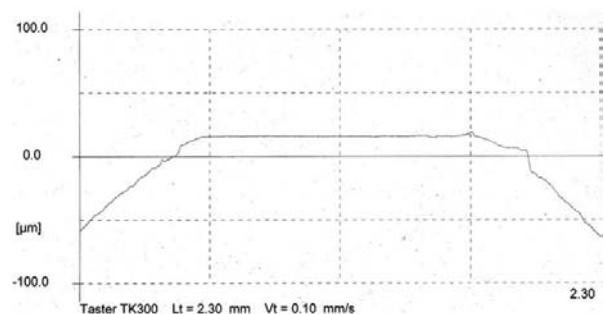
a) rotierende Scheibe



b) stationäre Scheibe



c) Topographie der Verschleißspur



d) Topographie der Kalotte

Bild 3.5.24: Die Verschleißspur der rotierenden (a) und der stationären Scheibe (Kalotte) (b) mit entsprechender Topographie (c und d) bei 3,9 m/s und 800°C nach einem Gleitweg von 97567m

Bild 3.5.25 zeigt REM-Bilder der Abriebpartikel bei längeren Gleitwegen. Alle Versuche, die bei Gleitwegen von 20 000 und 97 567 m durchgeführt worden sind, zeigen die Bildung von spiralförmigen Verschleißpartikeln, sog. Rollers. Diese Verschleißpartikel besitzen einen Durchmesser von ca. 15 µm und eine Länge von ca. 150 µm. Bei Gleitwegen von 2 000 m wurde keine Rollerbildung beobachtet.

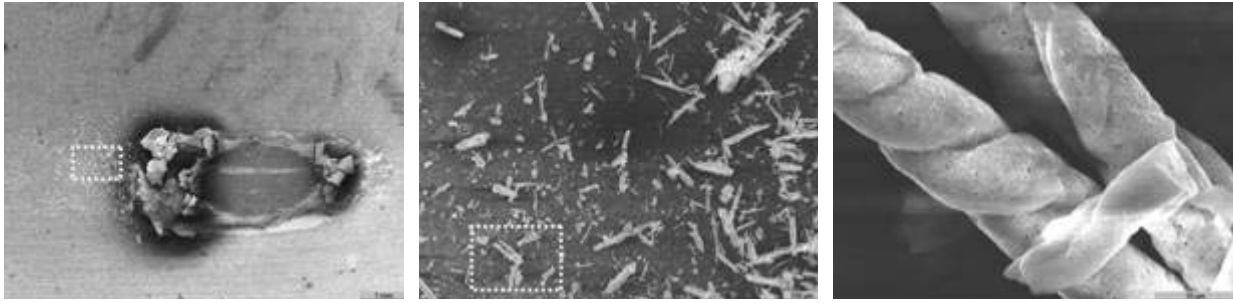
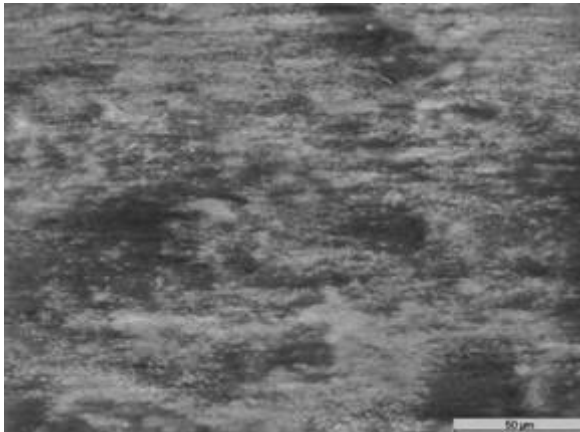
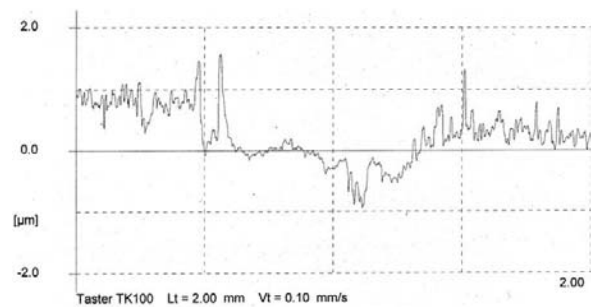


Bild 3.5.25: Bildung von „Rollers“ bei längeren Gleitwegen

Durch *Voroxidation* der S50-Triboscheibe bei 800 °C wurde ein Oxidfilm vor dem tribologischen Versuch gebildet. Die Gleitverschleißversuche wurden bei 800 °C unter Variation der Geschwindigkeit durchgeführt. Im folgenden werden REM-Aufnahmen und entsprechende Tastschnittmessungen der Verschleißspur ohne (Bild 3.2.7a), nach 8 Stunden (Bild 3.2.7b) und nach 16 Stunden Voroxidation (Bild 3.2.7c) dargestellt. Mit zunehmender Voroxidationsdauer nimmt die Rauigkeit der Verschleißspur ab.

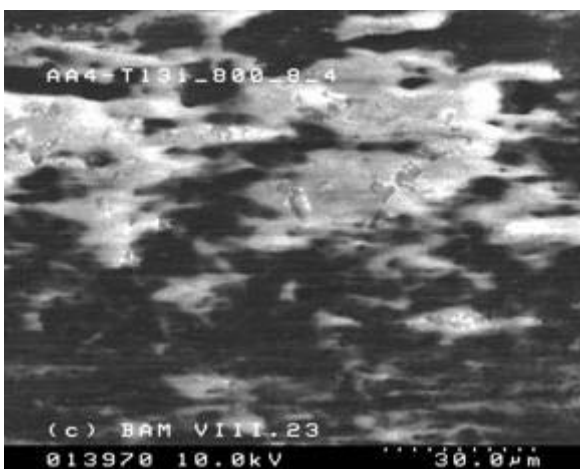


a) Verschleißspur

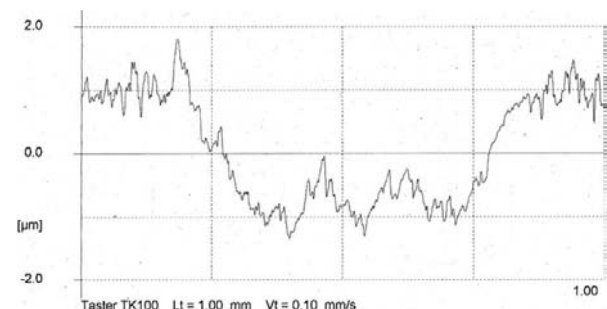


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.26: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei der Gleitpaarung SSiC/S50 mit 4 m/s und einer Umgebungstemperatur von 800 °C

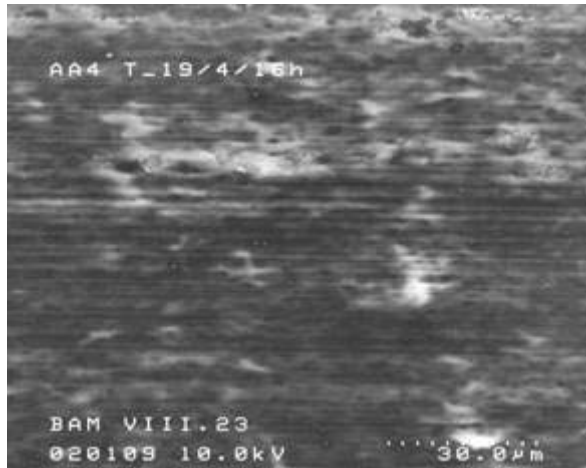


a) Verschleißspur

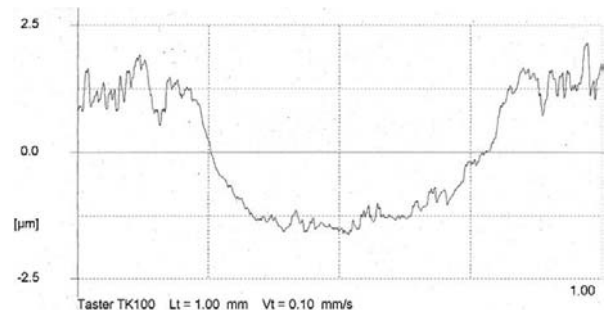


b) Profil der Verschleißspur auf S50

Bild 3.5.27: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei 4 m/s und 800 °C nach 8 Stunden Voroxidation bei der Gleitpaarung SSiC/S50



a) Verschleißspur

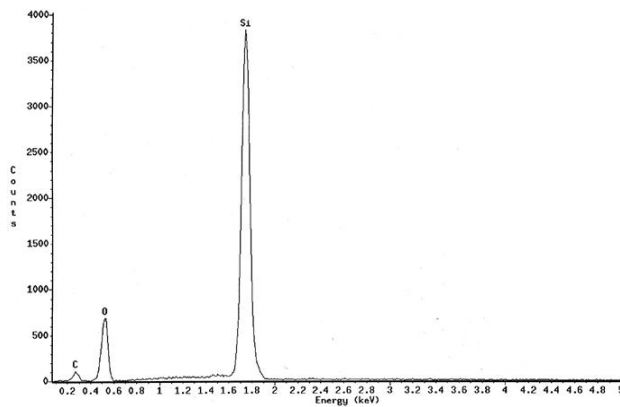


b) Profil der Verschleißspur auf S50

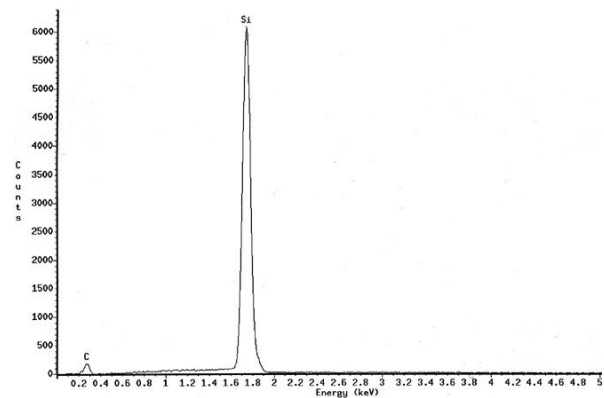
Bild 3.5.28: REM-Aufnahme der Verschleißspur (a) und deren Topographie (b) der rotierenden Scheibe bei 4 m/s und einer Umgebungstemperatur von 800 °C nach 16 Stunden Voroxidation bei der Gleitpaarung SSiC/S50

3.5.2 Elektronendispersive Röntgenspektroskopie im REM (EDX)

Die entstandene Verschleißspur wurde mittels REM+EDX auf ihre elementare Zusammensetzung hin untersucht. Bild 3.5.29 zeigt eine EDX-Analyse an den im Bild 3.5.9 markierten Stellen. Hier wurden inselförmige oxidische Bestandteile auf dem nichtoxidischen SiC-Grundmaterial beobachtet.



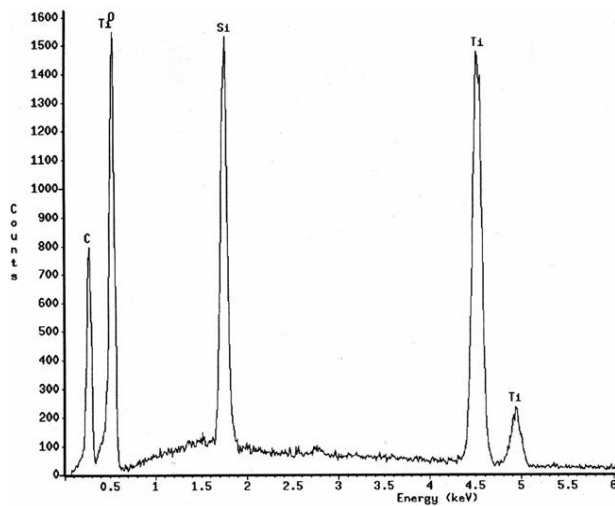
a) Oxidschicht



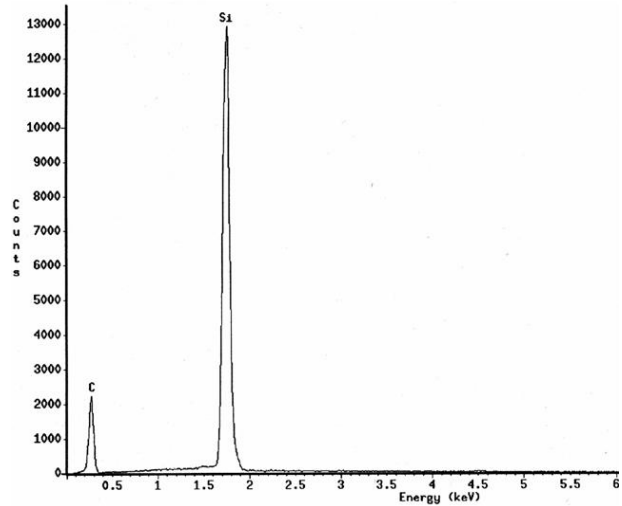
b) Grundmaterial

Bild 3.5.29: EDX-Analyse der Oxidschicht (a) und des Grundmaterials (b) an markierten Stellen im Bild 3.5.9 der rotierenden Scheibe bei 2 m/s und RT der Paarung SSiC/S100

Bild 3.5.30 zeigt eine EDX-Analyse jeweils an den in Bild 3.5.12 markierten Stellen.



a) Oxidschicht



b) SiC-Korn

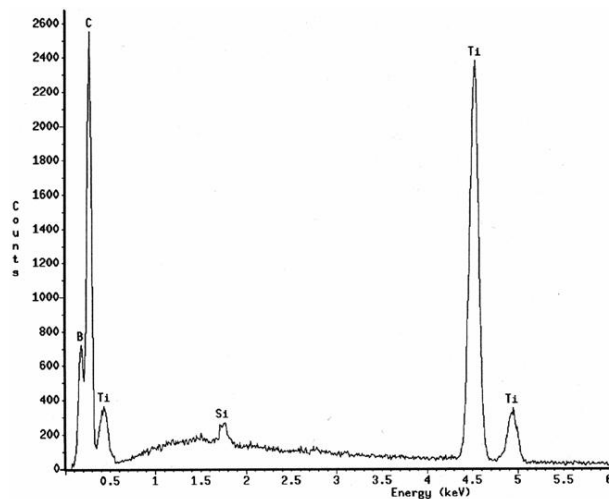
c) TiB₂-Korn

Bild 3.5.30: EXD-Analyse der Oxidschicht (a), eines SiC-Kornes (b) und eines TiB₂-Kornes (c) mit Spuren von Kohlenstoff an markierten Stellen in Bild 3.5.12 der rotierenden Scheibe bei 2 m/s unter RT der Paarung SSiC/S50

Das Röntgenspektrum gibt Aufschlüsse über die Zusammensetzung des Abriebs, der im wesentlichen aus oxidischen Bestandteilen besteht. Aufgrund der geringen Oxidfilmdicken ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch Reflexe aus dem Grundmaterial im Spektrum auftreten. Der oxidische Abrieb ist in einer Vertiefung während der tribologischen Beanspruchung gebildet worden. Es handelt sich hier um einen dünnen Übertrag auf dem ursprünglichen Gefüge des Verbundwerkstoffes (Markierung a in Bild 3.5.12a). Die dunklen Stellen bestehen hauptsächlich aus TiB₂ (Markierung c in Bild 3.5.12a). Hellgraue Stellen bestehen aus SiC (Markierung b in Bild 3.5.12a).

Bild 3.5.31 zeigt eine energiedispersive Röntgenspektroskopie-Analyse in der Verschleißspur des stationären Probekörpers (Kalotte) aus Bild 3.5.24b. Das Analyseergebnis zeigt die Existenz von Ti-Oxiden auch auf dem stationären Gegenkörper. Der Nachweis von Bor war aus gerätetechnischen Gründen nicht möglich.

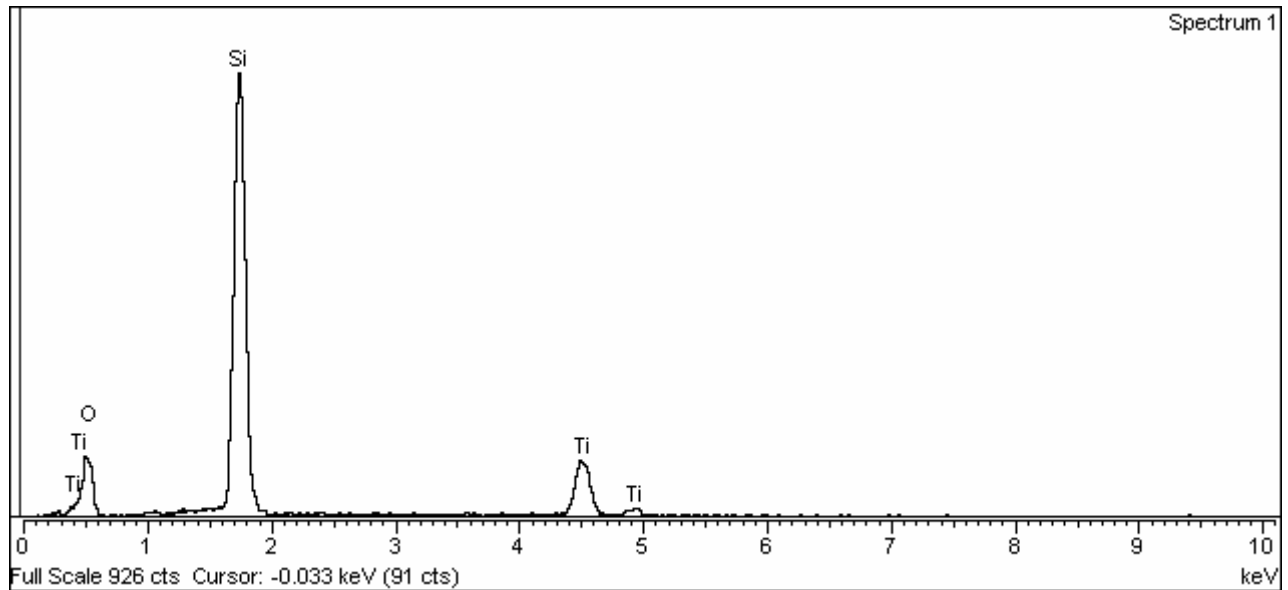


Bild 3.5.31: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Analyse in der Kalotte aus Bild 3.5.24b

3.5.3 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Nach Gleitverschleißversuchen der Paarung SSiC/S100 (Bild 3.5.4a) und SSiC/S50 (Bild 3.5.8a) bei 800 °C und 2 m/s wurden die erhaltenen Verschleißspuren in einer Messfläche von 100 x 100 µm mittels AFM auf ihre Oberflächenbeschaffenheit untersucht (Bild 3.5.32 und Bild 3.5.33).

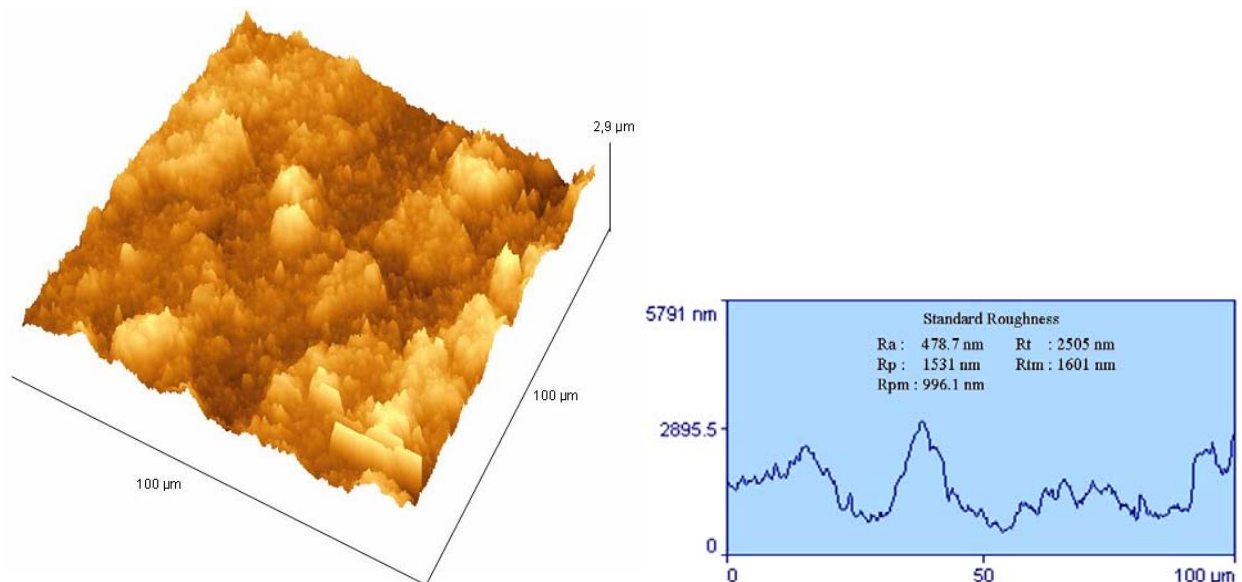


Bild 3.5.32: Oberflächenmorphologie der Verschleißspur der Gleitpaarung SSiC/S100 bei 2 m/s und 800 °C

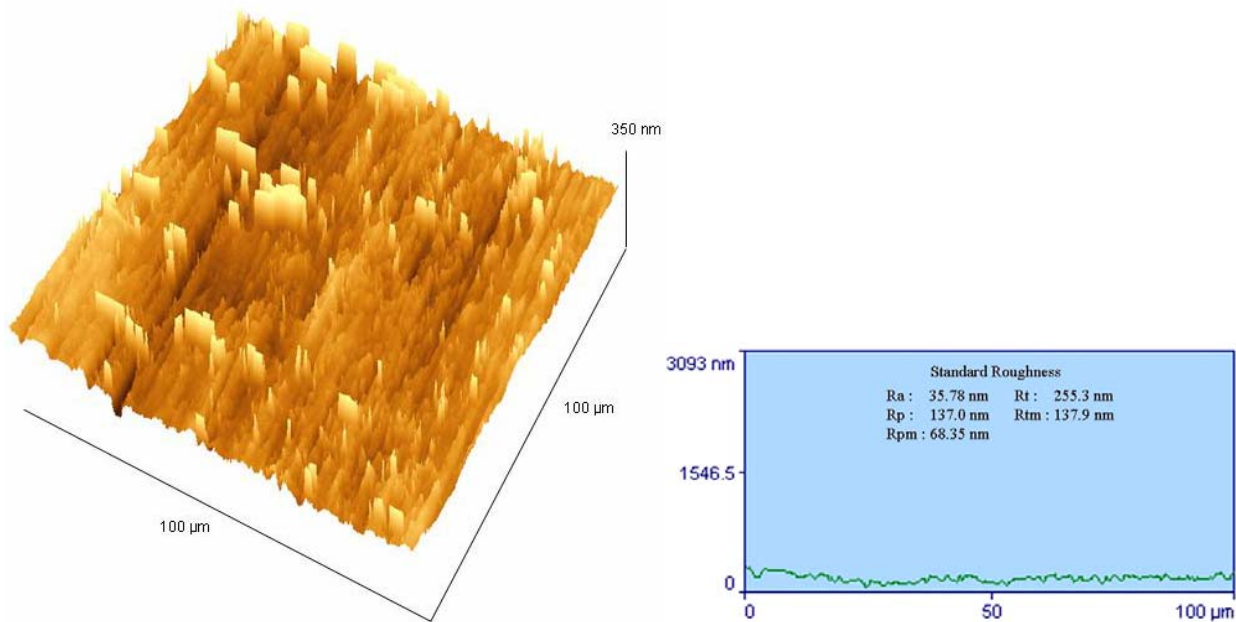


Bild 3.5.33: Oberflächenmorphologie der Verschleißspur der Gleitpaarung SSiC/S50 bei 2 m/s und 800 °C

Die AFM-Messungen zeigen, dass sich die Rauheit der S100-Triboscheibe im Vergleich zum Ausgangszustand (s. Bild 3.1.12) von $R_a = 170,3$ nm auf $R_a = 478,7$ nm erhöht hat. Auf der Verschleißspur der S50-Triboscheibe ergibt sich eine Verbesserung der Oberflächenqualität im Vergleich zum Versuchsbeginn. Die Probekörper polieren sich während des Versuches gegenseitig aus. Hier wurde im Vergleich zum Ausgangszustand (s. Bild 3.1.13) eine Abnahme der Rauheit von $R_a = 90,26$ nm auf $R_a = 35,78$ nm durch die in situ gebildete Oxidschicht beobachtet. Die Verteilung bzw. Ausdehnung der Oxidschicht auf der nichtoxidischen Keramik ist u. a. abhängig von dessen Plastizität. Die in situ gebildete Mischoxidschicht auf der S50-Probe besitzt einen um 134 % niedrigeren Mittenrauwert im Vergleich zur Oxidschicht auf der monolithischen S100-Keramik.

3.5.4 Weißlichtinterferenz und Röntgenphasenanalyse (XRD)

Mittels Weißlichtinterferenz wurde die Oberflächentopographie der Verschleißspur der rotierenden Triboscheibe der Paarung SSiC/S50 bei einer Gleitgeschwindigkeit von 4 m/s und einer Voroxidationsdauer von 16 Stunden dargestellt (Bild 3.5.34). Dies zeigt, dass der hier in geringen Mengen entstandene Oxidfilm rau aussieht. Aus der Mitte der Verschleißspur heraus nimmt die Rauigkeit nach Außen hin zu. Dies ist auf den im Laufe des Versuches entwickelten Abrieb zurückzuführen. Während des Versuches wurde der entstandene Abrieb aufgesammelt. Eine Röntgenphasenanalyse des Abriebes zeigt als einzigen kristallinen Phasenbestand Rutil (Bild 3.5.35). Das heißt, dass der restliche Oxidbestand in der Verschleißspur amorph vorliegt und daher bei hohen Temperaturen als Glas betrachtet werden kann.

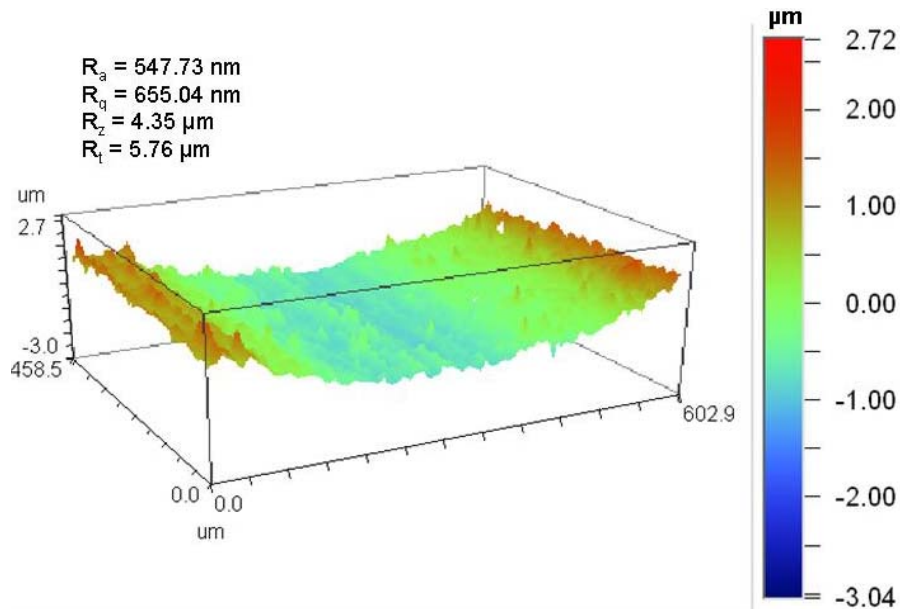


Bild 3.5.34: Weißlichtinterferenz-Aufnahme der Verschleißspur der rotierenden S50-Triboscheibe bei einer Gleitgeschwindigkeit von 4 m/s nach 16 Stunden Voroxidation

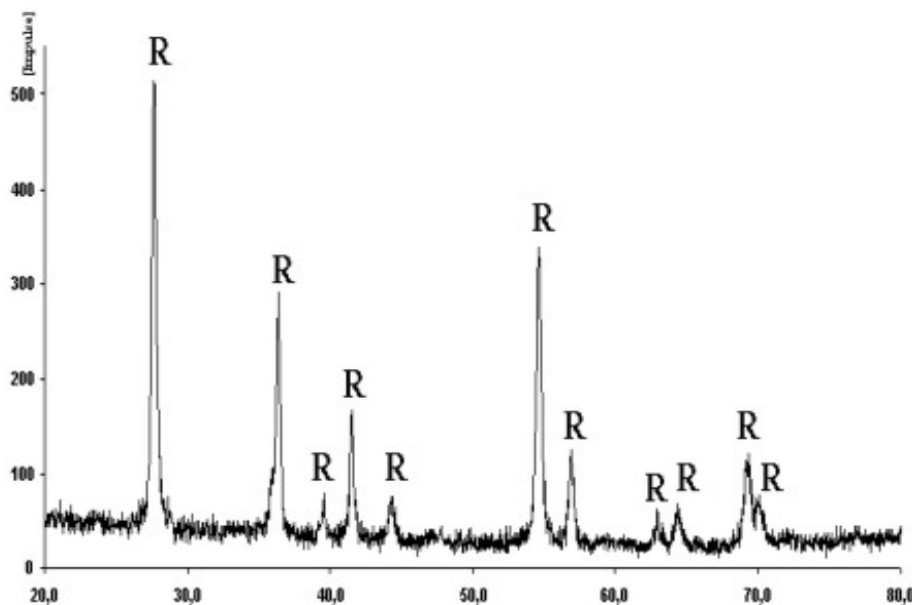


Bild 3.5.35: Röntgenphasenanalyse des Abriebes der Gleitpaarung SSiC/S50 bei einem Versuch mit $T_u = 800\text{ °C}$ und $v = 4\text{ m/s}$ nach 16 Stunden Voroxidation

3.5.5 Mikro-Laser-Raman-Spektroskopie (μ -RS)

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem DILOR XY Raman-spektrometer mit stickstoffgekühlter CCD-Kamera als Detektor in Mikro-Probentechnik (180° -Rückstreu-Geometrie mit Olympus BH-2 Mikroskop) und Anregung mit einer Wellenlänge von 514 nm (Ar-Ionen-Laser; Carl Zeiss, Jena). Für die Untersuchung wurden ein 50x-Objektiv (laterale Auflösung $2\text{ }\mu\text{m}$) verwendet. Durch Anwendung von Laserleistungen zwischen 1 und 10 mW an der Eingangsoptik des Spektrometers (entspricht $\approx 10 - 100\text{ kW/cm}^2$ auf der Probe) werden ungewollte Laser-induzierte Materialveränderungen erkannt und ggf. ausgeschlossen. Die Wellenzahlen von schmalen Banden sind etwa $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ genau.

Die Verschleißspur der rotierenden S50-Triboscheibe wurde mittels μ -RS analysiert. Die Ergebnisse der μ -RS-Analyse wurden in Tabelle 3.5.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.5.1: Ergebnisübersicht der μ -RS-Analyse der Gleitpaarung SSiC/S50

T [°C]	v [m/s]	Zusammensetzung
23	0,1	Grundmaterial, Graphit
	2	Grundmaterial, Graphit
250	0,1	Grundmaterial, Graphit
	2	Grundmaterial, Graphit
500	0,1	Anatas, Rutil, Grundmaterial, Graphit
	0,5	Anatas, Rutil, Grundmaterial, Graphit
	1	Anatas, Rutil, Grundmaterial, Graphit
	2	Anatas, Rutil, Grundmaterial, Graphit
800	0,1	Rutil, Borsäure, Grundmaterial, Graphit
	2	Rutil, Borsäure, Grundmaterial, Graphit (Spuren)

Im folgenden werden ausgesuchte Spektren der nachgewiesenen oxidischen Bestandteile der Verschleißspur dargestellt (Bild 3.5.36 bis Bild 3.5.38). Vom Material in den Randzonen erhält man sehr unterschiedliche Spektren (Bild 3.5.36), die insgesamt die Anwesenheit von gut kristallisiertem SiC sowie TiO_2 in den Modifikationen Anatas und Rutil anzeigen [OHS78, POR67]. Wie das Spektrum eines hellen Teilchens demonstriert, können die vier genannten Phasen in der Fläche eines Laserspots von 2 μm Durchmesser gleichzeitig präsent sein. Mit den Banden bei 145, 520 und 641 cm^{-1} können hier Anatas, mit den Banden bei 439 und 609 cm^{-1} Rutil und mit denen bei 778, 788 und 968 cm^{-1} gut kristallisiertes SiC nachgewiesen werden. Die starken, breiten Banden bei 1361 und 1605 cm^{-1} könnten vom amorphen oder stark gestörten kristallinen TiC sowie SiC oder vom Graphit stammen. Der hier vermutete Graphit ist als ein sehr stark gestörter pyrolytischer Graphit zu verstehen.

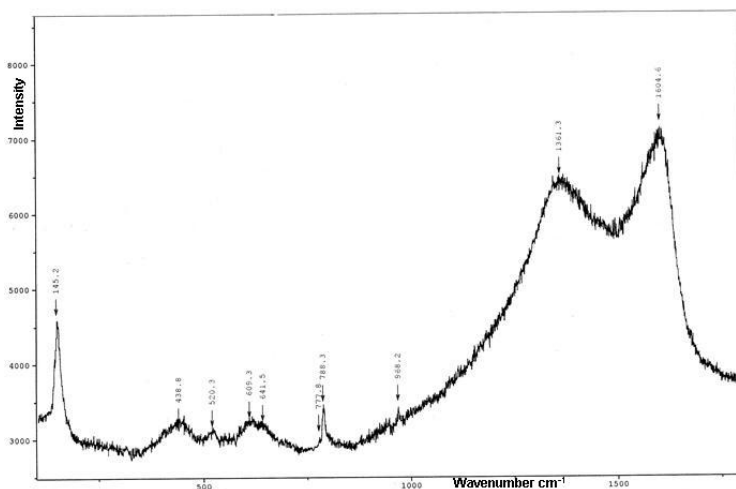


Bild 3.5.36: Ramanspektrum der Verschleißspur auf der S50-Probe bei 500°C und 0,1m/s

Bei 800 °C wurden sowohl innerhalb der Verschleißspur, als auch außerhalb gleiche Verbindungen nachgewiesen. Die plättchenförmigen hellen Kriställchen (s. REM-Aufnahme in Bild 3.5.37) ergeben Spektren, in denen Banden der Borsäure (H_3BO_3) vertreten sind (Bild 3.5.37). Die Borsäure wurde anhand der Banden bei 212, 498, 879 und 1165 cm^{-1} , die im Spektrum neben den Banden von Rutil (Banden bei 235, 445, 611, 690 [POR67, CON00]), graphitischem Kohlenstoff (Banden bei 1369 ± 8 1606) und SiC (Banden bei 789, 969) auftreten, identifiziert. B_2O_3 bildet in Gegenwart von H_2O Borsäure (H_3BO_3) [KRA38, MA99, ERD90]. Borsäure ist in Luft unterhalb von 158,5 °C stabil und zersetzt sich ab 185 °C in B_2O_3 und H_2O . Bei einer Erhöhung der Temperatur von 200 °C auf 400 °C erreicht die Reibungszahl einen Wert von $f > 0,9$ und nimmt bei 600 °C wieder stark ab [PET58, RAB61].

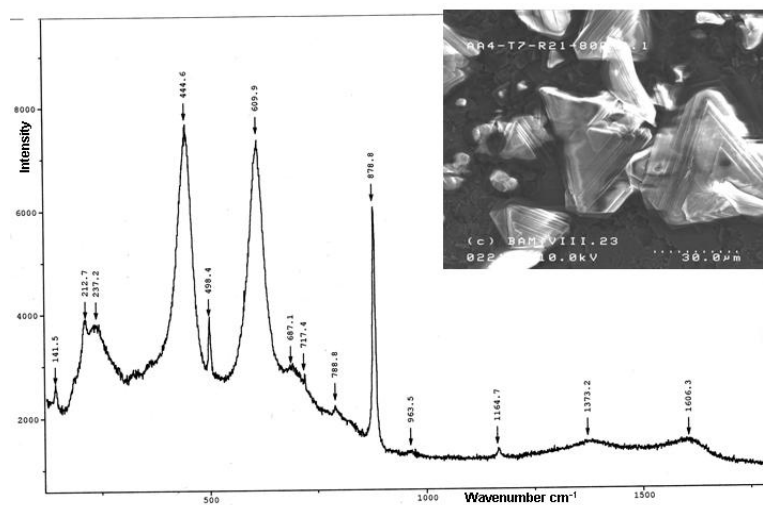


Bild 3.5.37: Ramanspektrum der Verschleißspur auf der S50-Triboscheibe bei $T_u = 800$ °C und $v = 2$ m/s

Bild 3.5.38 zeigt unter anderem Banden von Rutil bei 144, 235, 445, 611, 690 und um 820 cm^{-1} [POR67]. Die Streuquerschnitte von Ramanbanden, d. h. die bei gegebener Feldstärke gemessen und auf die Anzahl angeregter Moleküle bezogenen Intensitäten, umfassen mehrere Zehnerpotenzen. Aus der beobachteten Intensität kann daher nicht auf die vorliegende Menge geschlossen werden. Intensitäten von Ober- oder Kombinationstönen, wie z.B. die der Banden des TiC oder TiB_2 , deren Grundtöne aus Symmetriegründen verboten sind, sind dagegen in der Regel ausgesprochen schwach. Auch Banden amorpher Substanzen haben wegen ihrer Breite eine sehr geringe Intensität, die im Bereich des Signalrauschens liegt. So können z. B. die breiten, schwachen Banden des TiB_2 bei 1070/1110 cm^{-1} im erhöhten Signalrauschen eines ansteigenden Untergrundes verloren gehen. Aus den Intensitäten der Banden des Rutil in Bild 3.5.38 kann also nicht gefolgert werden, dass es als Komponente dominiert. Andere Bestandteile können in vergleichbaren Massenanteilen vorliegen.

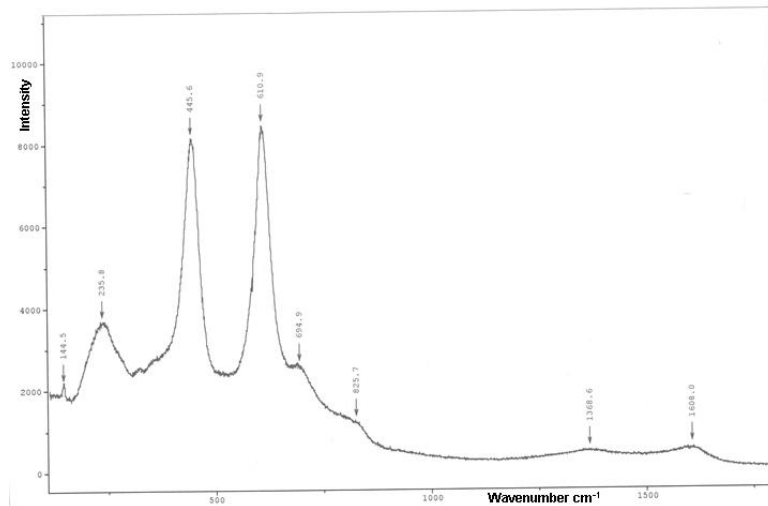


Bild 3.5.38: Ramanspektrum der Verschleißspur auf der S50-Triboscheibe bei $T_u = 800\text{ °C}$ und $v = 2\text{ m/s}$

Der Einsatz von μ -RS ist z.T. nicht geeignet für Untersuchungen von Carbiden und Boriden [WIT03]. Hierzu können hauptsächlich folgende potentielle Ursachen bei der μ -RS-Analyse dieser Werkstoffe genannt werden:

- Grundswingungen sind aus Symmetriegründen verboten,
- Oberswingungen sind wegen ihrer sehr geringen Intensität schwer nachzuweisen,
- C-C-Schwingungen z.B. im TiC sind im Spektrum des amorphen Materials dominant und
- bei Einsatz höherer Laserleistungen werden Carbide bzw. Boride des Titans oxidiert und man erhält das Spektrum von Rutil [BEG89].

3.5.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Analysen wurden an Verschleißspuren auf der S50-Triboscheibe mit den Verschleißminima bei 250, 500 und 800 °C durchgeführt (Tabelle 3.5.2). Die in der Verschleißspur in situ entstandene Oxidschicht wurde mittels TEM auf ihren Aufbau und ihre Zusammensetzung hin untersucht. Die Probenpräparation erfolgte in einer FIB (Focused Ion Beam)-Anlage. Hierbei wurde ein Ga^+ -Ionenstrahl erzeugt, fokussiert und gerastert. Trifft dieser Ga^+ -Ionenstrahl auf die Probenoberfläche, wird Material abgetragen. Da gleichzeitig auch Sekundärelektronen entstehen, kann man mittels des Ga^+ -Ionenstrahles auch abbilden, was für die Zielpräparationen wichtig ist. Nach dem Präparationsvorgang in der FIB wird eine Proben-Lamelle erhalten. Diese Lamelle wird auf ein mit Kohle befilmtes Trägernetz gebracht und kann dann im TEM untersucht werden. Die Probencharakterisierung erfolgte in einem TEM JEOL 4000FX mit einer Beschleunigungsspannung von 400 keV. Neben Abbildungsverfahren kamen hauptsächlich Elektronenbeugungsverfahren (SAD-Selected Area Electron Diffraction und CBED-Convergent Beam Electron Diffraction) in Verbindung mit EDX-Untersuchungen bei der Phasenbestimmung der Kristallite zum Einsatz.

Tabelle 3.5.2: Ergebnisübersicht der TEM-Analyse der Gleitpaarung SSiC/S50

T_u [°C]	v [m/s]	Zusammensetzung
250	1	B-Oxid
		SiO ₂ ?
		TiO ₂ (Rutil)?
		Ti ₃ O ₅ ?
500	1	B-Oxid
		SiO ₂
		Ti _n O _{2n-1} (verschiedene Ti-Magnéli-Phasen)
800	2	Si-B-O (amorph) mit wenig Ti und C
		SiO ₂ (Cristobalit oder Tridymit)
		TiO ₂ (Rutil)
		Ti _n O _{2n-1} (verschiedene Ti-Magnéli-Phasen)

Die tribologische Beanspruchung bei 250 °C und einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s führte zur Ausbildung kleiner Oxidschichtinseln in der Verschleißspur. Folgende Bilder (Bild 3.5.39 bis Bild 3.5.41) zeigen TEM-Untersuchungen dieser Verschleißspur. Die Oxidschichtinseln sind in der FIB gut sichtbar. Sie wurden dort markiert und dann anschließend im REM mit EDX analysiert. Die herausgearbeitete TEM-Lamelle ist in Bild 3.5.39 dargestellt. Das Oxidschichtfragment ist nur etwa 200 nm dünn. In Bild 3.5.40 ist der in Bild 3.5.39 rechts mit einem Pfeil markierte Bereich nochmals vergrößert dargestellt. Die Morphologie der feinkristallinen Oxidschicht zeigt sich in Bild 3.5.41. Hier gibt es eine statistische Verteilung der kleinen Kristallite und keine kristallitfreien Gebiete. Die größten der Kristallite erreichen einen Durchmesser von ca. 20 nm, es existieren nur sphärische Formen. Kein Kristallit weist einen gut ausgebildeten Habitus auf. Das EDX-Spektrum (Bild 3.5.42), das aus der Oxidinsel stammt, zeigt repräsentativ die Ergebnisse aller EDX-Analysen, die sehr ähnlich sind. Die Anwesenheit von Bor konnte nachgewiesen, aber keinem speziellen Gebiet zugeordnet werden.

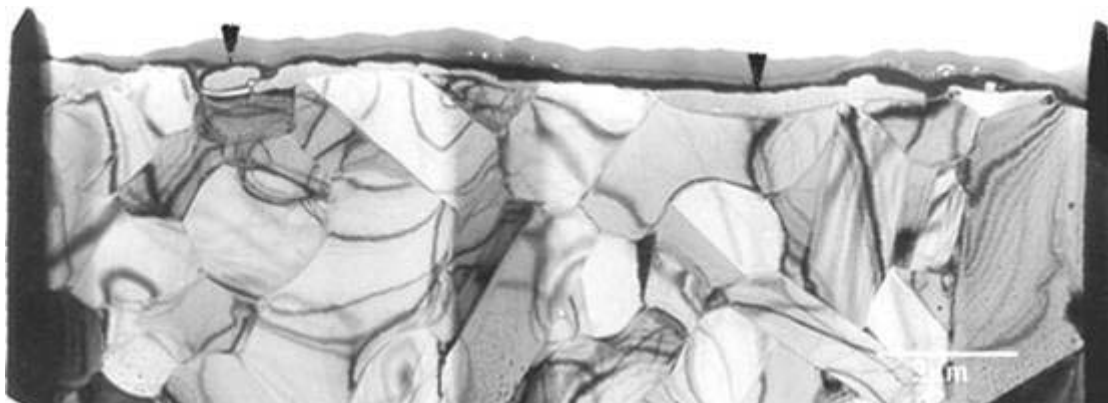


Bild 3.5.39: TEM-Lamelle, die Oxidschichtfragmente sind mit Pfeilen gekennzeichnet

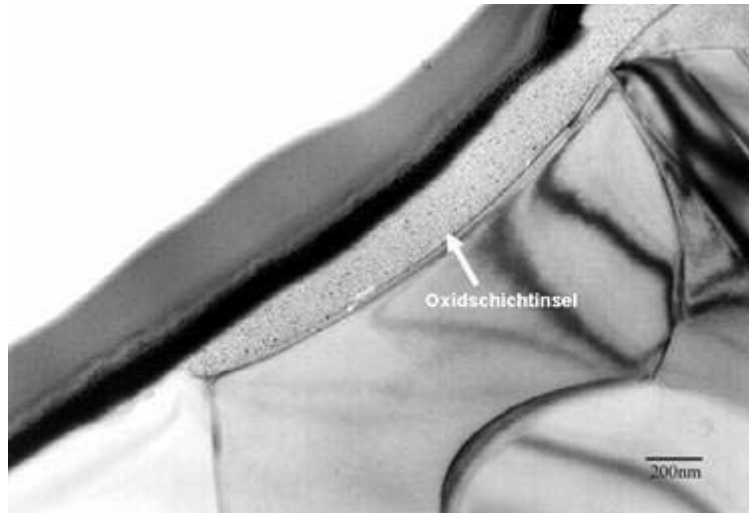
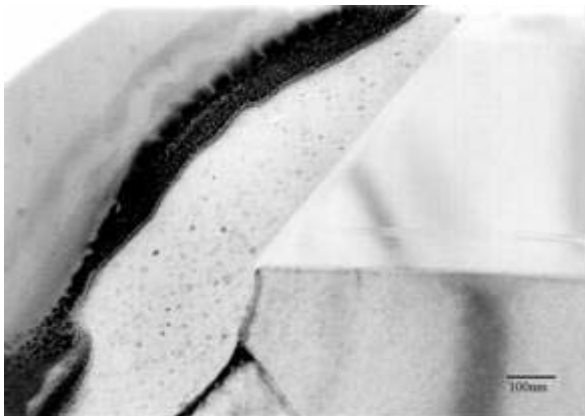
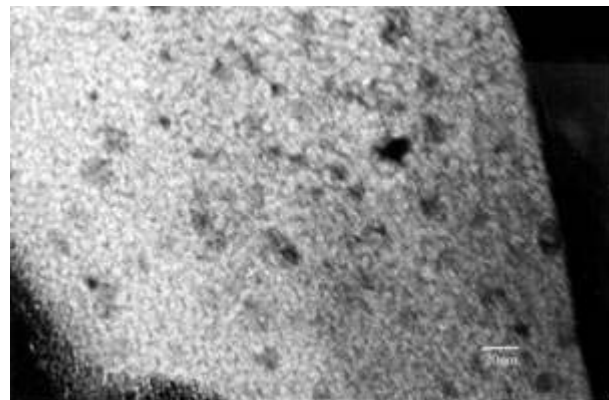


Bild 3.5.40: Oxidschichtinsel als feinkristalline Schicht über den Körnern



a) Oxidschichtinsel



b) Vergrößerung aus Bild 3.5.41a

Bild 3.5.41: Die Kristallite liegen gleichverteilt in der Oxidschichtinsel (a) mit Vergrößerung aus a (b)

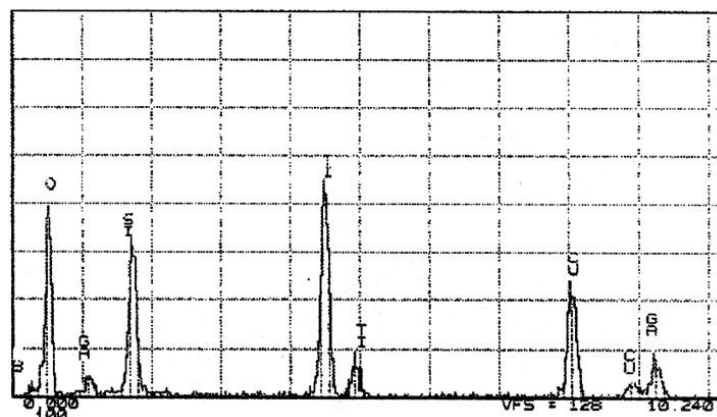


Bild 3.5.42: Typisches EDX-Spektrum der Oxidschichtinsel. Das Cu-Signal kommt aus dem Netz, das den Kohlefilm trägt, auf dem die Probe liegt. Ga wird zum Abdünnen in der FIB benutzt. Unter der O-Linie verbirgt sich die Ti-Linie; aus programmtechnischen Gründen kann immer nur ein Element pro Peak bezeichnet werden

Die nachfolgenden Bilder (Bild 3.5.43 bis Bild 3.5.45) zeigen einige Ergebnisse der TEM-Analyse der Verschleißspur nach einer tribologischen Beanspruchung bei 500 °C und 1 m/s. Die Verschleißspur hier besteht aus kleinen Oxidschichtinseln, die sich an wenigen Stellen der Oberfläche befinden und sehr dünn, teilweise nur zwischen 50 und 200 nm dick sind (Bild 3.5.43). Sie sind nur sehr schwach strukturiert und auch nur schlecht kristallin bis amorph. Die dunkel erscheinenden Kristallite in den Oxidschichtinseln sind extrem klein, die größten unter ihnen sind ca. 10 nm groß, die übergroße Mehrzahl aber ist noch kleiner (Bild 3.5.44). Dadurch lassen sich kaum vollständige oder auswertbare Einkristallbeugungsbilder erzeugen. Es gibt aber einige, die mit Ti-Magnéli-Phasen identifiziert werden können. Rutil dagegen wurde nicht gefunden. SiO₂ kann vorhanden sein, aber nicht in Varietäten wie Tridymit oder Cristobalit, sondern z.B. als JCPDS 12-708 vom Si-reichen Ende des Phasendiagramms oder JCPDS 13-26, das zwischen 380 und 585 °C entsteht. Die EDX-Spektren der Oxidschichtinsel liefern nahezu identische Ergebnisse, Bor taucht dabei aber nur selten auf (Bild 3.5.45).

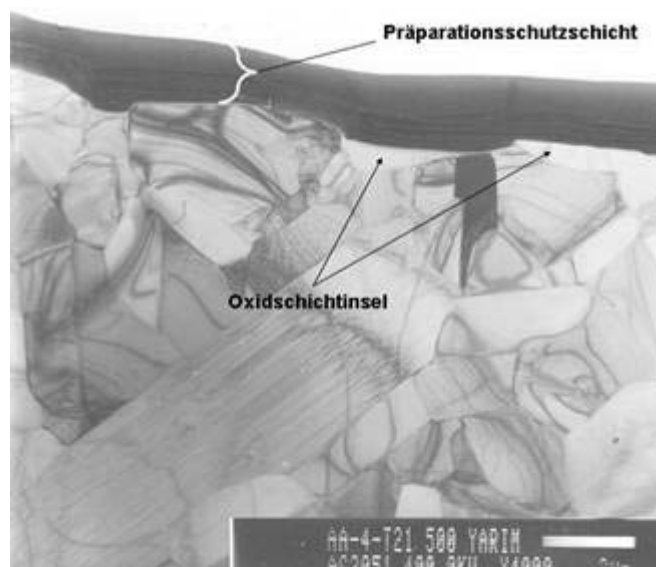


Bild 3.5.43: Übersicht über die Querschnittsprobe im TEM mit Oxidschichtinseln

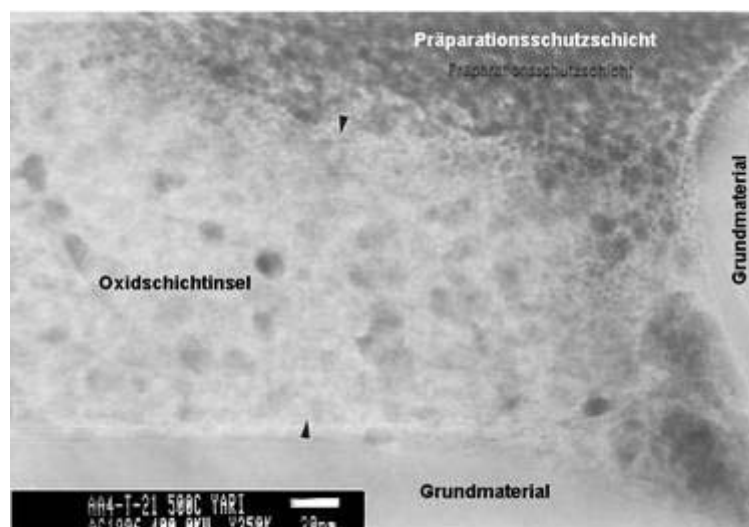


Bild 3.5.44: Oxidschichtinsel in einer Vertiefung der Oberfläche

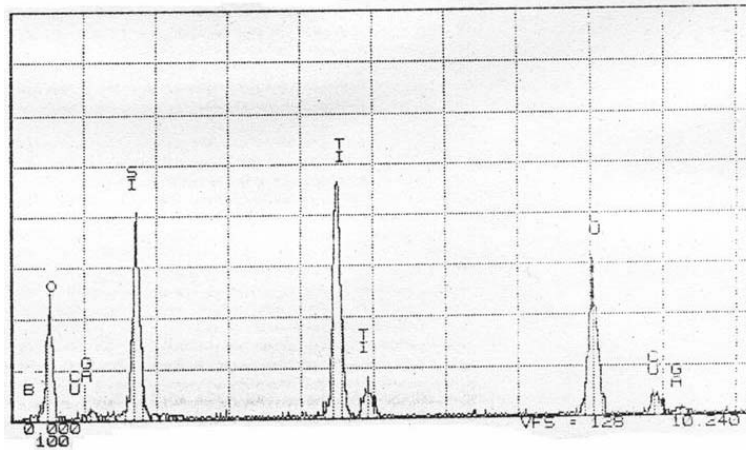


Bild 3.5.45: EDX-Spektrum der Oxidschichtinsel

Die tribologische Beanspruchung bei 800 °C mit der Gleitgeschwindigkeit von 2 m/s führte zur Ausbildung eines dritten Körpers in Form einer 1 bis 2 µm dicken Oxidschicht in der Verschleißspur. Die folgenden Bilder (Bild 3.5.46 bis Bild 3.5.51) zeigen TEM-Untersuchungen dieser Verschleißspur. Die Probenoberfläche ist durch einen kontinuierlich ausgedehnten Oxidfilm bedeckt. Der Oxidfilm kann bezüglich seiner Kristallinität hauptsächlich in zwei Zonen aufgeteilt werden (s. Bild 3.5.46).

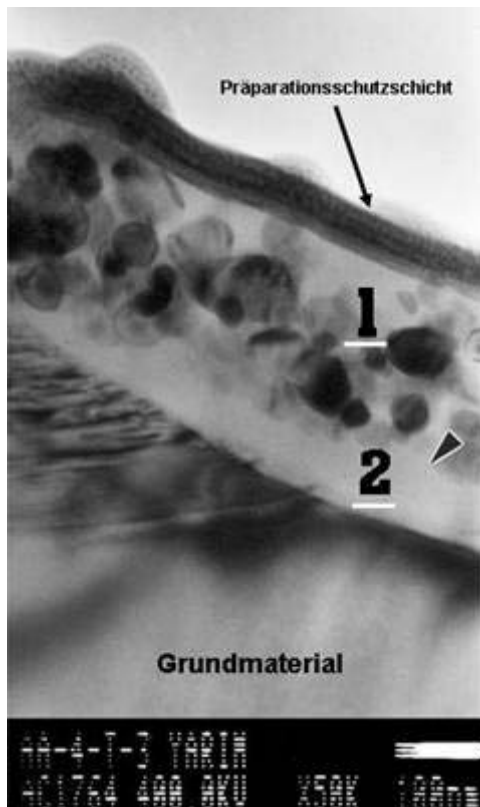
In Zone 1 treten häufig gut ausgebildete Kristallite mit hochsymmetrischen Formen (Bild 3.5.47 und Bild 3.5.48) auf. Die Größe dieser Kristallite liegt zwischen ca. 20 und 60 nm. In höheren Vergrößerungen sind auch weniger gut ausgebildete, etwas kleinere Kristallite zu sehen (Bild 3.5.49), deren Größen um 20 nm liegen. Alle diese kristallinen Bestandteile liegen in einem amorphen Film vor, der aus den Elementen Si, B und O besteht. Die Kristallite scheinen nicht statistisch in diesem amorphen Film zu liegen.

Stattdessen gibt es unmittelbar über dem Grundgefüge Bereiche, die nur einen amorphen Film und keine Kristallite zeigen (Bild 3.5.46, Zone 2). Bild 3.5.51 zeigt das Elektronenbeugungsbild und die entsprechenden EDX-Spektren der kristallfreien Zone der amorphen Matrix. Diese kristallitfreie Zone ist nicht durchgängig in der Probe, kommt aber häufig vor. Sie kann ca. 20-100 nm breit sein.

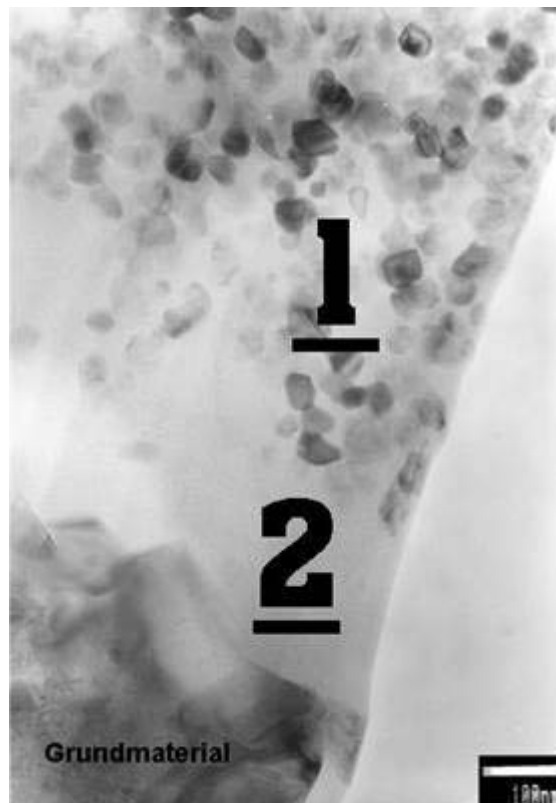
Die Beugungsbilder der Si-reichen Kristallite konnten verschiedenen SiO₂-Phasen zugeordnet werden, unter ihnen Cristobalit und Tridymit (Bild 3.5.49). Aus der Ähnlichkeit der Dichten zwischen amorphem SiO₂ und Hoch-Cristobalit wird angenommen, dass das amorphe SiO₂ eine verzerrte und an einzelnen Stellen aufgespaltene Form des Hoch-Cristobalits darstellt [EBI73]. Die Ti-reichen Kristallite (Bild 3.5.47 und Bild 3.5.48) konnten nie nur einer einzigen kristallographischen Phase zugeordnet werden. So lautet das Ergebnis der Untersuchung oftmals Rutil oder eine der Magnéli-Phasen [DOE01]. Bei anderen Kristalliten handelt es sich zweifelsfrei nicht um Rutil. Hier waren verschiedene Magnéli-Phasen bei der Indizierung der Elektronenbeugungsbilder möglich. Das scheint tendenziell vor allem im substratnahen Bereich der Schicht zuzutreffen. Hier sind die Kristallite weniger gut ausgebildet als in den oberflächennahen Bereichen der Reibschicht. Auf das Vorhandensein von Boroxiden gibt es keine Hinweise. Bei den EDX-Untersuchungen der Kristallite wird immer amorpher Film miterfasst, weshalb in einigen Spektren der Borpeak erscheint. Der Ni-Peak in den EDX-Spektren resultiert aus der Anregung der Atome des Ni-Netzes, auf dem der Kohlefilm mit der Probe liegt. Ähnlich verhält es sich mit den selten erscheinenden C-Peaks in den Spektren, die nicht unbedingt auf C-Gehalte in der Verschleißspur zurückzuführen sind, sondern eher auf dem Kohleträgerfilm.

Eine eindeutige Phasenidentifikation einzelner Kristallite konnte aufgrund des hierfür notwendigen großen Aufwandes und der Schwierigkeiten, die durch die geringe Kristallitgröße entstehen, nicht vorgenommen werden. Aufgrund der Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchungen kann folgende Eingrenzung erfolgen: Mögliche Phasen der Titanoxide sind: Rutil und verschiedene Magnéli-Phasen. Beim Siliciumoxid handelt es sich um mehrere Phasen, unter ihnen Tridymit und Cristobalit.

Es sei darauf hingewiesen, dass die TEM-Untersuchungen immer an diskreten Einzelpunkten stattfinden und deshalb generell keine integrale Aussage über die ganze Probe liefern können. Die Auswertung der Elektronenbeugungsbilder ergab oft mehrere Lösungsmöglichkeiten, was aufgrund der engen Verwandtschaft der Magnéli-Phasen mit der allgemeinen Formel Ti_nO_{2n-1} untereinander und zum Rutil, auf dessen Kristallstruktur sie beruhen, verständlich ist. Die EDX-Spektren weisen meist alle Elemente der Probe auf, allerdings in wechselnden Konzentrationsverhältnissen. Das resultiert aus der Dicke der Probe gegenüber der geringen Ausdehnung der zu untersuchenden Gefügeanteile, so dass sich nie nur ein isoliertes Teilchen im Strahl befindet, sondern auch immer Material aus der Umgebung. Daneben können auch Störungen durch die Anregung des Untergrundes auftreten.

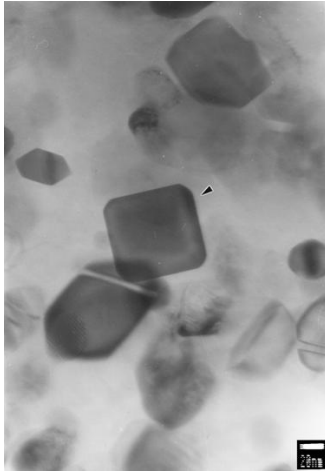


a) Oxidfilmquerschnitt

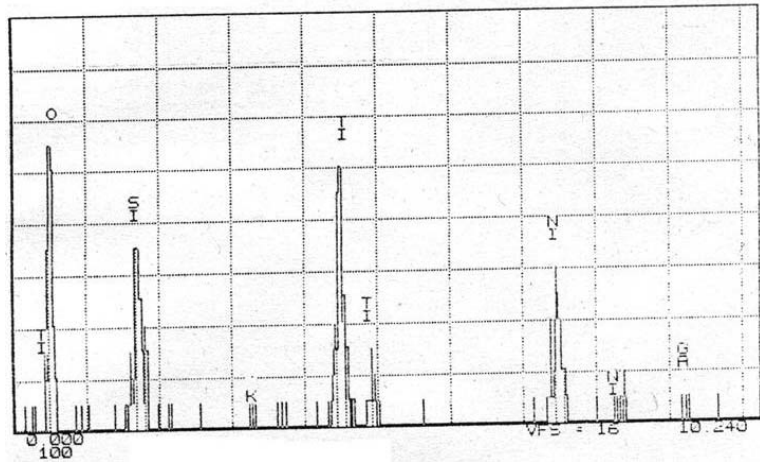


b) Vergrößerung aus Bild 3.5.46a

Bild 3.5.46: Übersicht über die Querschnittsprobe im TEM (a) und mit Vergrößerung der kristallitfreien Zone der amorphen Matrix (b)

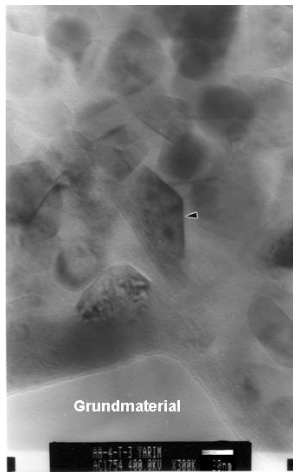


a) Oxidfilm

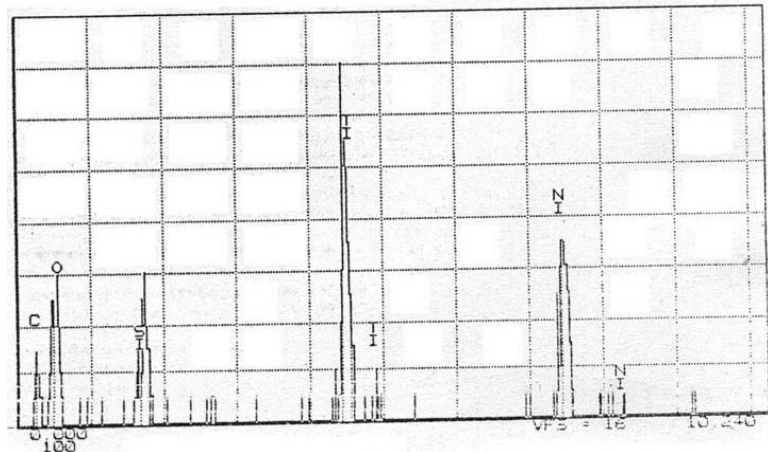


b) EDX-Analyse aus Bild 3.5.47a

Bild 3.5.47: Kristallit in Zone 1 (a) mit zugehörigem EDX-Spektrum (b). Das Elektronenbeugungsbild ließ sich sowohl als Rutil als auch mit verschiedenen Magnéli-Phasen identifizieren.



a) Oxidfilm

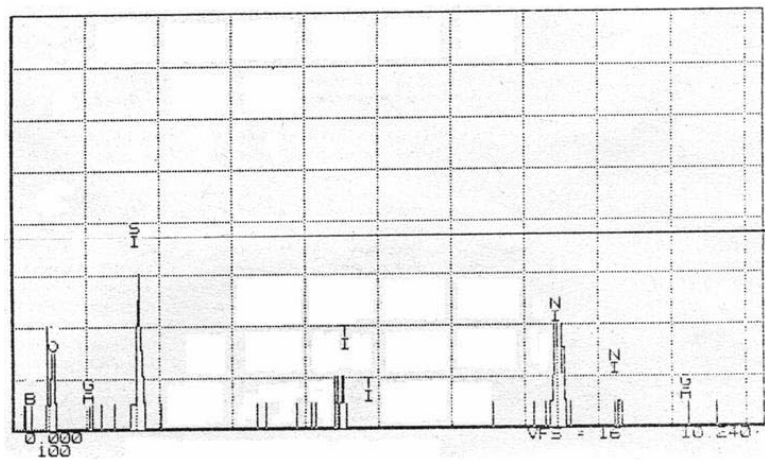


b) EDX-Analyse aus Bild 3.5.48a

Bild 3.5.48: Kristallit in Grundmaterialnähe (a), der sowohl als Rutil als auch als verschiedene Magnéli-Phasen zu identifizieren war, mit entsprechendem EDX-Spektrum (b)

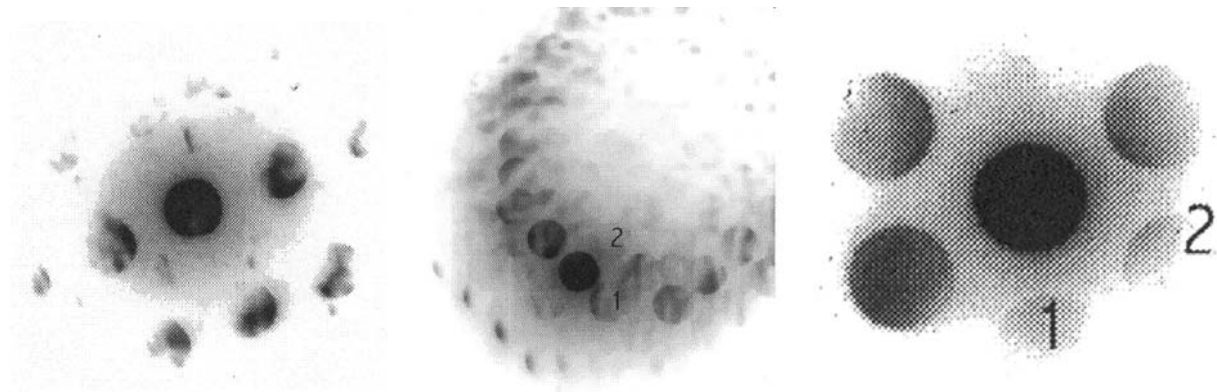


a) Oxidfilm



b) EDX-Analyse aus Bild 3.5.49a

Bild 3.5.49: SiO_2 -Kristallit der Oxidschicht (a) mit zugehörigem EDX-Spektrum (b). Das Elektronenbeugungsbild passte sowohl auf Cristobalit als auch auf Tridymit

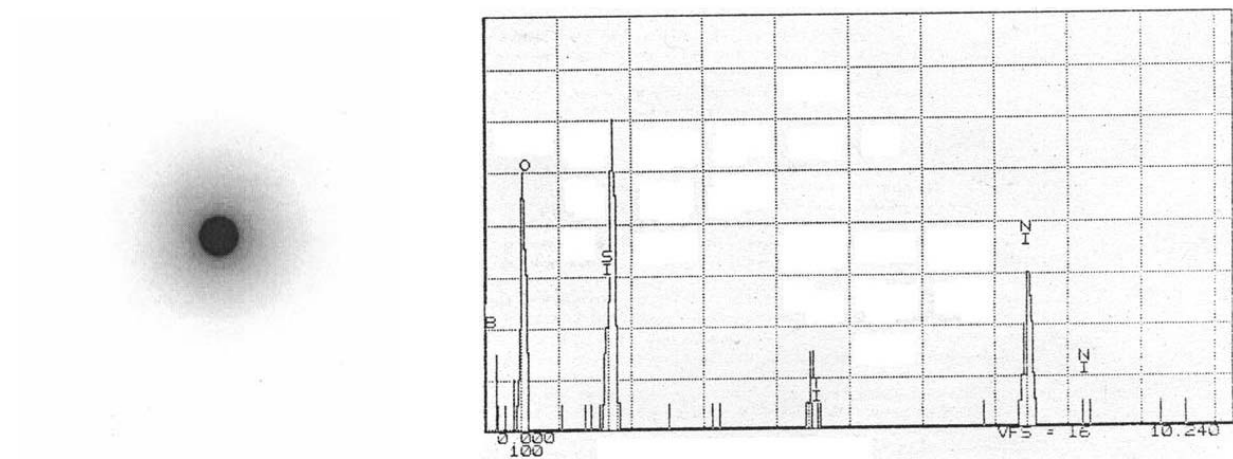


a) Keine Indizierung für Rutil möglich, aber für mehrere Magnéli-Phasen

b) Rutil oder verschiedene Magnéli-Phasen

c) Kein Rutil aber Indizierung verschiedener Magnéli-Phasen möglich

Bild 3.5.50: Beispiele für verschiedene Elektronenbeugungsbilder von verschiedenen Kristalliten aus der Verschleißspur (a-c)



a) Elektronenbeugungsbild

b) EDX-Analyse aus Zone 2 in Bild 3.5.46

Bild 3.5.51: Elektronenbeugungsbild (a) des amorphen Filmes (s. Zone 2 in Bild 3.5.46) und zugehöriges EDX-Spektrum (b) mit Si, O, B, selten ganz wenig Ti und C. Der Ni-Peak resultiert aus dem Ni-Netz, auf dem die Probe aufliegt.

3.5.7 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) besteht die anregende Strahlung aus einer monochromatischen Röntgenstrahlung. Die Probenoberfläche wird mit Röntgenquanten bestrahlt, so dass die Energie der Quanten durch den sog. Photoeffekt auf die Rumpfelektronen der Oberflächenatome übertragen werden, welche nach Überwindung ihrer Bindungsenergie den Probekörper verlassen. Die emittierten Elektronen werden in einem Halbkugelanalysator, bei dem die Elektronen bezüglich ihrer kinetischen Energie zuerst in einem variabel einstellbaren, retardierenden Feld auf eine feste Energie abgebremst werden und anschließend den halbkugelförmigen Analysator passieren [HOF88]. Die analysierte Probenoberfläche kann man mittels Small Spot ESCA- Geräten bis auf ca. 200 x 200 μm^2 reduzieren. Die hier präsentierten Analysenergebnisse stammen von einem Small Spot ESCA- Gerät (Hersteller: Surface Science Instruments, Geräte-

typ: SSX-100-S-Probe). Bei der XPS- Methode ist eine Informationstiefe von ca. 3 nm möglich, die für die Analyse der Adsorptionsschichten oder für sehr dünne Oxidschichten wie die unter tribologischer Beanspruchung entstandene Oxidschicht auf den in dieser Arbeit untersuchten Triboscheiben erwünscht ist. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe von XPS-Katalogen z.B. [CHA92]. Untersuchungen mittels XPS wurden auf der rotierenden S50-Triboscheibe innerhalb der Verschleißspur und neben der Verschleißspur durchgeführt. Der Gleitverschleißversuch der Paarung SSiC/S50 mit diesem Probekörper verlief bei einer Gleitgeschwindigkeit von 0,1 m/s unter 500 °C Umgebungstemperatur. Die Zuordnung der Analyseergebnisse wurde in der Tabelle 3.5.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.5.3: Ergebnisübersicht der XPS-Analyse

T_u	v	Zusammensetzung
[°C]	[m/s]	
500	0,1	SiO ₂ (amorph), B ₂ O ₃ , TiO ₂ , Ti _n O _{2n-1} , Grundmaterial, organische Komponenten

Zusätzlich zu den Spektren wurde ein Tiefenprofil der Oxidschicht erstellt. Hierfür wurden Ar⁺-Ionen mit einer Ätzrate von 0,19 nm/s eingesetzt. Bei definierten Tiefen wurden XPS-Messungen durchgeführt. Aufgrund des Ar⁺-Ionen-Sputterns können die erhaltenen Daten eine oberflächenchemisch leicht veränderte Matrix vortäuschen. Bei zunehmender Tiefe ist bis ca. 110 nm eine geringe Veränderung des oxidischen Filmes zu sehen. Bild 3.5.52 zeigt das Ergebnis der XPS-Analyse mit Peaklagen in der Verschleißspur.

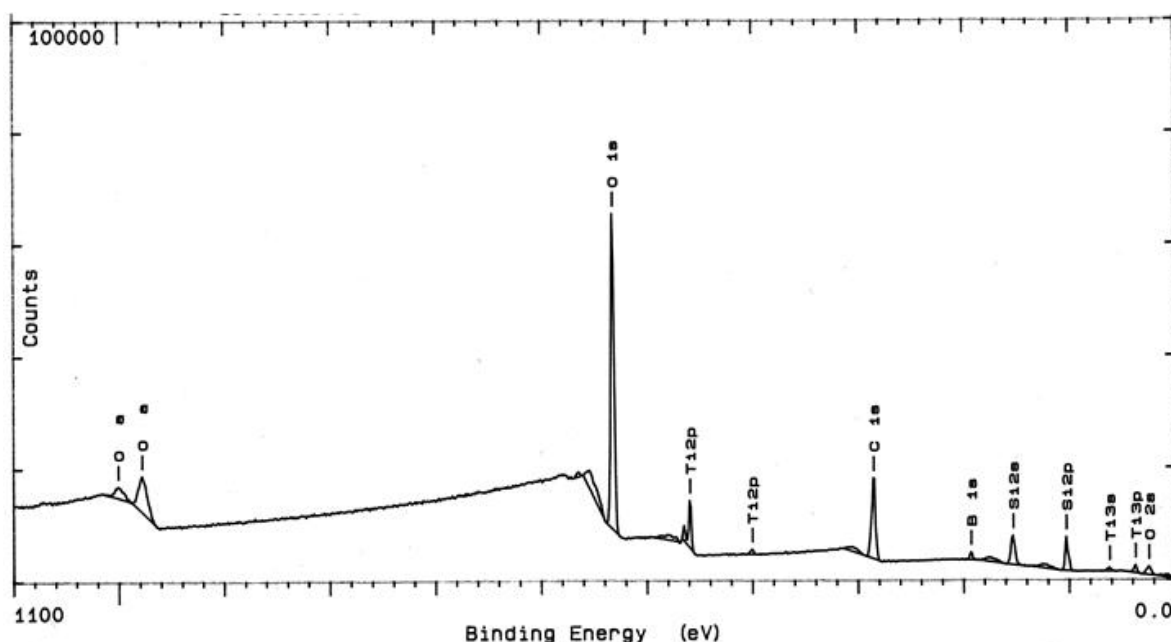


Bild 3.5.52: XPS-Analyse der Verschleißspur bei der Gleitpaarung SSiC/S50 nach 0,1 m/s und 500 °C

Neben Grundmaterial bestehend aus SiC-TiC-TiB₂ wurden Oxide von Si, B, und Ti identifiziert. Ti 2p₃ und Ti 2p₁ sind korrelierte Peaks, bei ihrem Standardwert von 458,4 eV haben sie einen

Abstand von $\Delta = 5,54$ eV zueinander. An der Oberfläche ist nur TiO_2 vorhanden, während mit zunehmender Tiefe auch $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ vorhanden ist. An der Oberfläche existieren zusätzlich organische Komponenten.

3.5.8 Röntgenabsorption Nahkanten-Spektroskopie (XANES)

Der Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums wird für strukturelle Untersuchungen, Analysen und Charakterisierungen von Feststoffen eingesetzt. Es gibt drei unterschiedliche Anwendungsverfahren der Röntgenstrahlung: Beugung, Emission und Absorption [WES92]. Die Absorptionsmethode, die hier verwendet wurde, basiert auf der Bestimmung der Absorption von Röntgenstrahlung, speziell bei Energien in der Nähe der Absorptionskanten. Mittels XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy; Messung an der BAM-Beamline / BESSYII) wurde die lokale Struktur der Oxidschicht auf der S50-Triboscheibe untersucht. Die hier untersuchte Oxidschicht ist nach einem Gleitverschleißversuch bei 800 °C und 2 m/s in situ aus dem nichtoxidischen Material entstanden.

Die XANES-Auswertung erfolgt in der Literatur meist in empirischer Weise durch einen Vergleich der Spektren der zu untersuchenden Probe mit denen von Referenzsubstanzen. Dabei werden Resonanzen in unmittelbarer Nähe der Absorptionskante auf bestimmte Übergänge von core-Elektronen in unbesetzte Zustände nahe des Fermi-Niveaus zurückgeführt. Aus Position und Intensität der Resonanzen ergeben sich Rückschlüsse auf das Vorliegen (oder Fehlen) gleichartiger Strukturelemente [MOS99].

In dieser Analyse standen das nichtoxidische S50-Grundmaterial, eine Ti_4O_7 -Probe, eine Ti_3O_5 -Probe sowie eine Rutil-Probe als Referenzmaterial zur Verfügung. Bild 3.5.53 zeigt die XANES-Analyse der Oxidschicht sowie die der Referenzmaterialien.

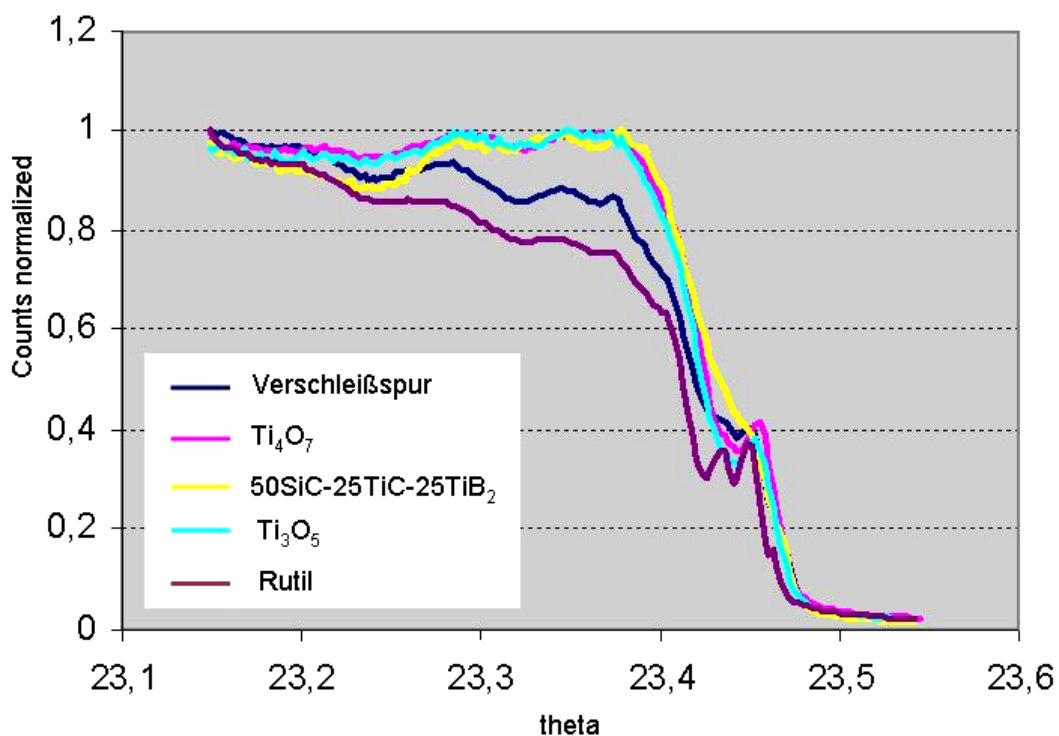


Bild 3.5.53: XANES-Analyse der Oxidschicht mit Ergebnissen der Referenzmaterialien

Im Laufe des Gleitverschleißversuches entstehen in der Oxidschicht Rutil und Magnéli-Phasen nach der allgemeinen Formel Ti_nO_{2n-1} . Die Bestimmung aller Magnéli-Phasen, die in dieser Oxidschicht vorhanden sein könnten erfordert für jede einzelne Phase ein Referenzmaterial. Dies war im Rahmen der hier vorgestellten Auswertung nicht möglich. Aufgrund dessen kann hier lediglich eine Abschätzung über die Menge der einzelnen Ti-Oxide gemacht werden. Die hier angegebenen Ergebnisse stellen keine quantitative Aussage dar. Die Abschätzung wurde mit Hilfe der auf 1 normierten Counts (C) beim jeweiligen Theta-Wert nach Gl. 3.5.1 durchgeführt.

$$C_{\text{Verschleißspur}} - (x \cdot C_{Ti_4O_7} + y \cdot C_{50SiC-25TiC-25TiB_2} + z \cdot C_{Ti_3O_5}) = 0 \quad \text{Gl. 3.5.1}$$

Nach Gl. 3.5.1 enthält die Oxidschicht ca. 59 % Rutil, 25 % Ti_3O_5 und 17 % Ti_4O_7 .

3.5.9 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

AES-Analyse basiert auf dem Auger-Effekt [CZA75, RIV98]. Durch Ausmessen der kinetischen Energie der Auger-Elektronen können die Energieniveaus der inneren Schalen von Atomen sowie das chemische Element identifiziert werden. Durch Absputtern und wiederholtes Messen kann ein Tiefenprofil erstellt werden. Die Zuordnung der erhaltenen Peaks zu den Elementen erfolgt anhand von AES-Spektrenkatalogen [HED95]. Bild 3.5.54 zeigt das Tiefenprofil der Oxidschicht auf der S50-Triboscheibe aus einer Messfläche von $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ mit einer Sputterrate von ca. 40 nm/min (justiert auf Ta_2O_5). Daraus ergibt sich für die Oxidschicht eine Gesamtdicke von ca. 2,4 μm . Der Gleitverschleißversuch wurde mit einer Gleitgeschwindigkeit von 2 m/s bei 800 °C durchgeführt.

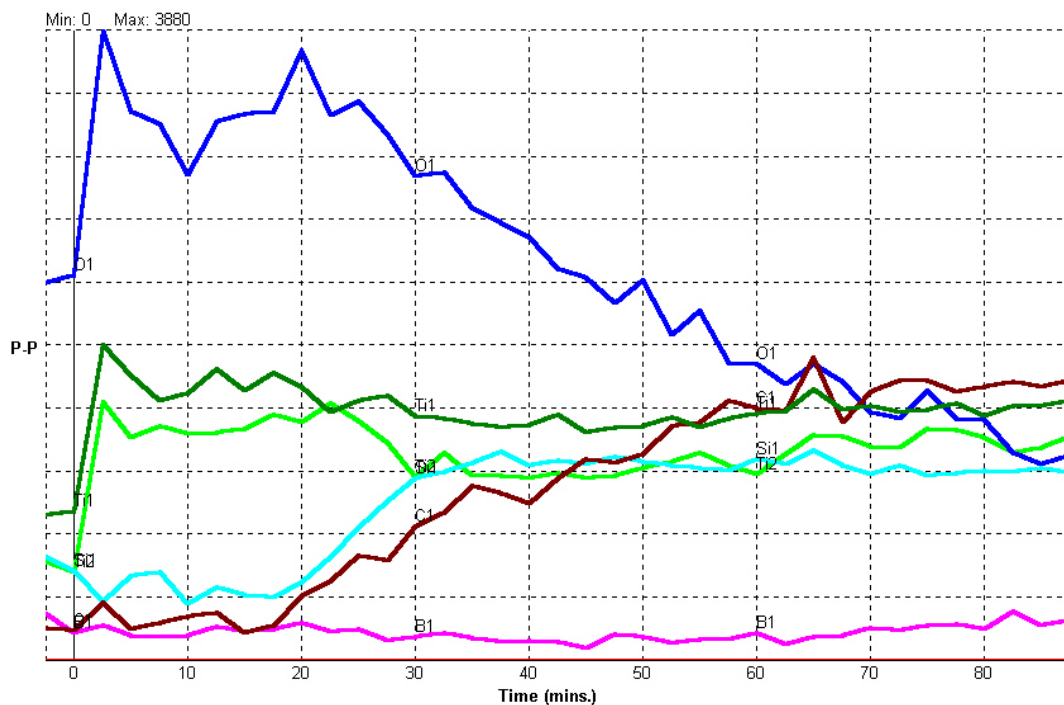
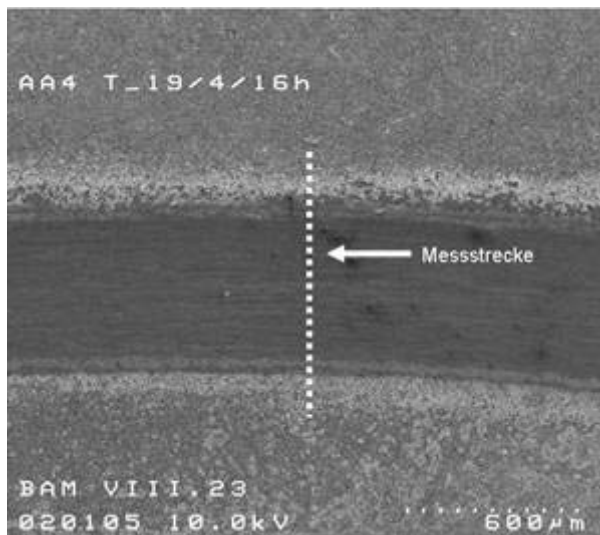


Bild 3.5.54: Auger-Tiefenprofil der Oxidschicht nach 800 °C und 2 m/s

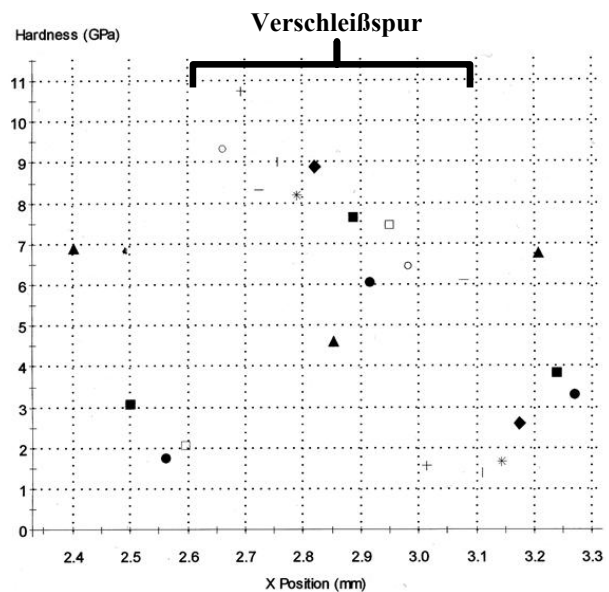
Der Verlauf der C- und Si-Kurven zeigen ab ca. 600 nm Tiefe eine kontinuierliche Zunahme, während Ti- und B-Kurven keine großen Veränderungen aufweisen. Als Konsequenz daraus folgt, dass die in der TEM-Untersuchung (vgl. Bild 3.5.46) ermittelte amorphe Zone (Zone 2) reicher an Kohlenstoff ist als Zone 1. Die Sauerstoff-Menge in der Oxidschicht nimmt mit zunehmender Tiefe ab.

3.5.10 Mikrohärtemessung

Der während tribologischer Beanspruchung in situ entstandene Oxidfilm wurde mittels einem Nanoindenter auf seine Mikrohärte hin untersucht. Bild 3.5.55a zeigt eine REM-Übersichtsaufnahme der gemessenen Verschleißspur und die zugehörige Mikrohärtemessung. Der für den Gleitverschleißversuch ausgesuchte S50-Probekörper wurde bei 800 °C 16 Stunden lang voroxidiert. Anschließend wurde der Versuch bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und einer Gleitgeschwindigkeit von 4 m/s durchgeführt. Die Härtemessung der so entstandenen Oxidschicht in der Verschleißspur wurde senkrecht zur Gleitrichtung der Triboscheibe durchgeführt. Aufgrund der Inhomogenität der Oxidschicht wegen zufällig verteilten kristallinen Anteilen in einer amorphen Matrix wurden hier Härtemesswerte in einem breiten Spektrum erhalten. Für die Härte der Oxidschicht kann hier ein mittlerer Wert von ca. 7,5 GPa angegeben werden. Die Härtemessung von amorphen SiO_2 ergab nach Zum Gahr einen Wert von 10,6 GPa [ZUM01]. Die Randbereiche der Härtemessung mit angehäuften Abrieb zeigen eine niedrigere Härte im Vergleich zur Oxidschicht in der Mitte. Die Symbole in Bild 3.5.55b bedeuten jeweils ein Messpunkt innerhalb der Messstrecke (Bild 3.5.55a).



a) Verschleißspur



b) Härtemessung in Bild 3.5.55a

Bild 3.5.55: REM-Übersichtsaufnahme (a) der Verschleißspur auf der S50-Triboscheibe und die entsprechende Härtemessung (b)

3.6 Theoretische Abschätzungen und Beobachtungen bei der Gleitreibung

3.6.1 Berechnungen zur reibbedingten Temperaturerhöhung

Bei sehr niedriger Gleitgeschwindigkeit tritt ein geringer Energiestau in der Grenzfläche ein, die durch die erneute Berührung von Grund- und Gegenkörper aufgenommene Energie wieder abgeben kann. Mit steigender Gleitgeschwindigkeit kann dieser Energiestau bis zur nächsten Berührung immer weniger abgebaut werden, wodurch allmählich zunehmende Energieanreicherung an den Gleitoberflächen eintritt, die im allgemeinen durch die Temperaturerhöhung an der Kontaktstelle gemessen wird [DAW75]. Die Berechnung der reibbedingten Temperaturerhöhung (T_R) wurde nach Kuhlmann-Wilsdorf durchgeführt [KUH87/II-III, KLO99]. Die Blitztemperaturberechnung erfolgte nach Gl. 3.6.1 bis Gl. 3.6.4. Die benötigten thermischen Eigenschaften für die monolithische SSiC wurde aus der Literatur entnommen (s. Tab. 3.4.1).

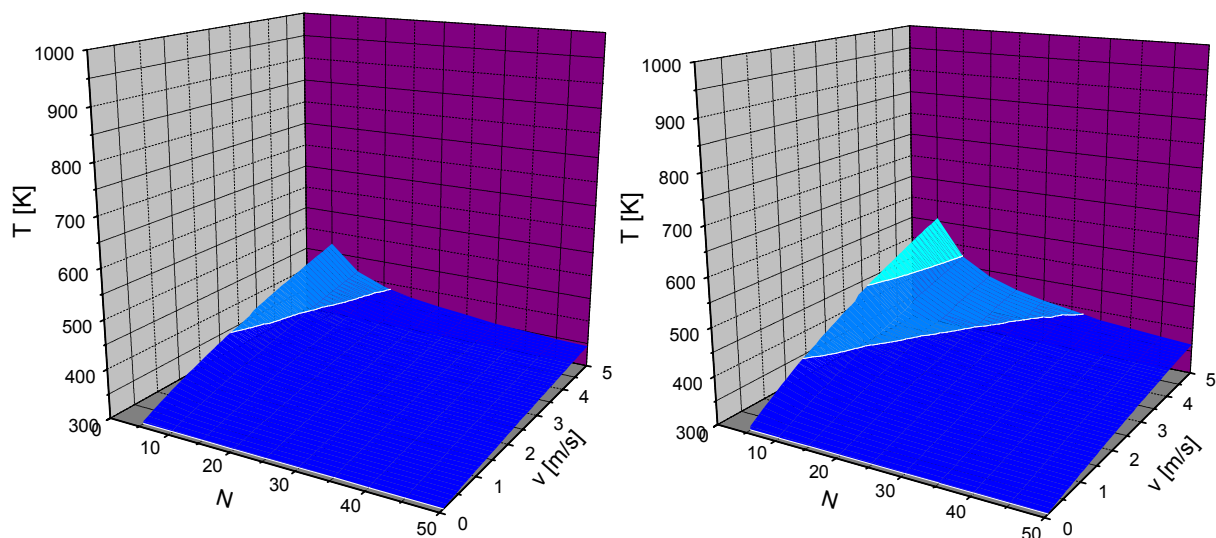
$$T_R = \mu \frac{\sqrt{\frac{F_N H_S}{\pi N}}}{\frac{\lambda_1}{Z(v_{r1})} + \frac{\lambda_2}{Z(v_{r2})}} v \quad \text{Gl. 3.6.1}$$

$$v_{ri} = \frac{av_i}{\kappa} \quad \text{mit } i = 1, 2 \quad \text{Gl. 3.6.2}$$

$$Z(v_{ri} \leq 2) = \frac{1}{1 + \frac{v_{ri}}{3}} \quad \text{Gl. 3.6.3}$$

$$Z(v_{ri} \geq 2) = \frac{9}{8 \left(\sqrt{v_{ri}} + \frac{1}{\sqrt{8}} \right)} \quad \text{Gl. 3.6.4}$$

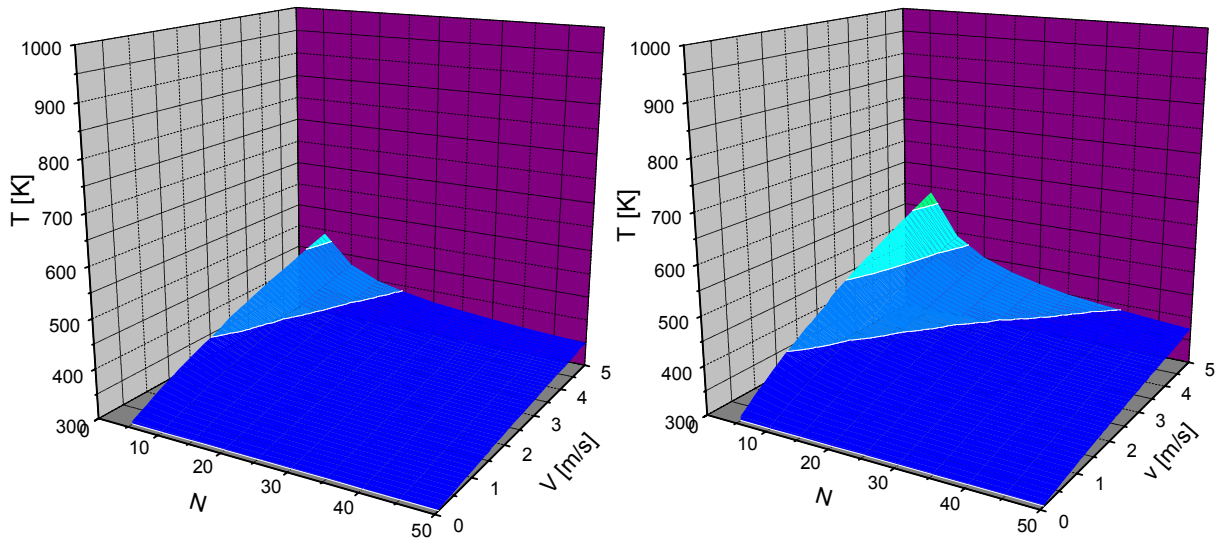
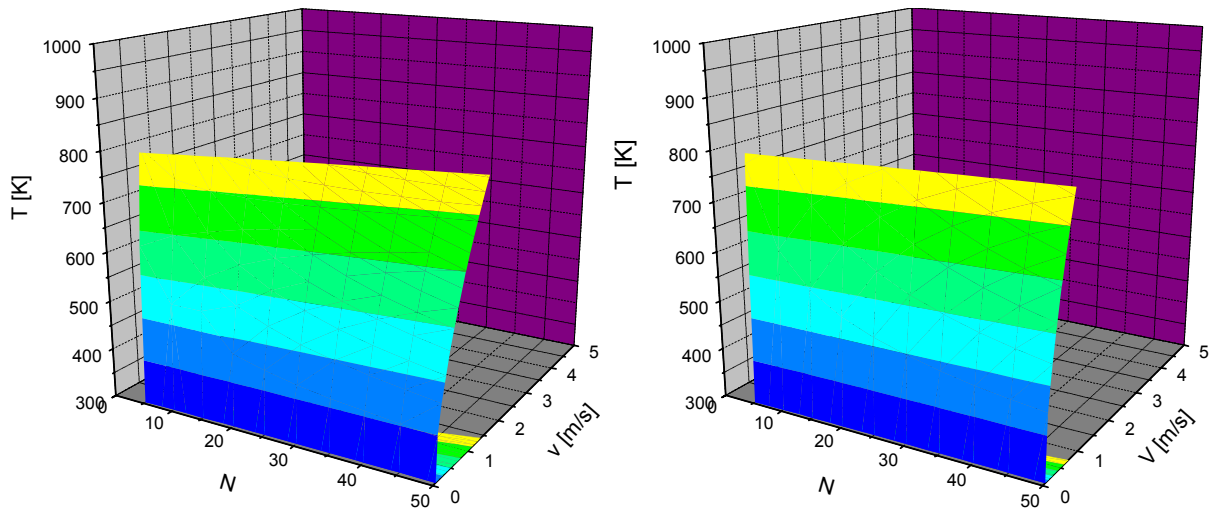
Die Berechnung wurde unter Variation der Anzahl der Kontakte (N) als Funktion der Gleitgeschwindigkeit (v) jeweils bei zwei verschiedenen Reibungszahlen (f) durchgeführt.



a) Für $f = 0,6$

b) Für $f = 0,9$

Bild 3.6.1: Blitztemperaturberechnung der Gleitpaarung SSiC/S100 bei $f = 0,6$ (a) und $f = 0,9$ (b)

a) Für $f = 0,6$ b) Für $f = 0,9$ Bild 3.6.2: Blitztemperaturberechnung der Gleitpaarung SSiC/S50 bei $f = 0,6$ (a) und $f = 0,9$ (b)a) Für $f = 0,6$ b) Für $f = 0,9$ Bild 3.6.3: Blitztemperaturberechnung des Gleitkontaktes $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ bei $f = 0,6$ (a) und $f = 0,9$ (b) (Für die Berechnung wurden Daten des Borosilicatglases aus der Tabelle 3.2.4 entnommen)

Die Ergebnisse der Blitztemperaturberechnungen zeigen bei konstanter Gleitgeschwindigkeit mit zunehmender Anzahl der Kontakte eine Abnahme der Reibungswärme. Der Vergleich der beiden Gleitpaarungen zeigt ähnliche Ergebnisse für die Reibungswärme.

3.6.2 Experimentelle Bestimmung der reibbedingten Temperaturerhöhung

Die durch die Reibungswärme entstandene Temperaturerhöhung konnte mittels einer Infrarot-Kamera beobachtet werden (Bild 3.6.4). Für die Untersuchungen wurde ein Versuch bei einer Umgebungstemperatur von 23°C und einer Gleitgeschwindigkeit von 2 m/s durchgeführt. Der Gleitweg betrug $2\,000\text{ m}$. Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine Gesamtversuchsdauer von $16,7\text{ Minuten}$. Die Temperaturmessung wurde an drei ausgesuchten Stellen der Versuchsanordnung aufgenommen (s. Bild 3.6.4). Bild 3.6.5 zeigt die Messung der Temperaturerhöhung durch die Reibungswärme an drei Stellen als Funktion der Versuchsdauer. Nach $16,7\text{ Minuten}$ nimmt

die Temperatur wieder ab. Im Laufe des Triboversuches erreicht die reibbedingte Temperatur einen Höchstwert von 74,3 °C.

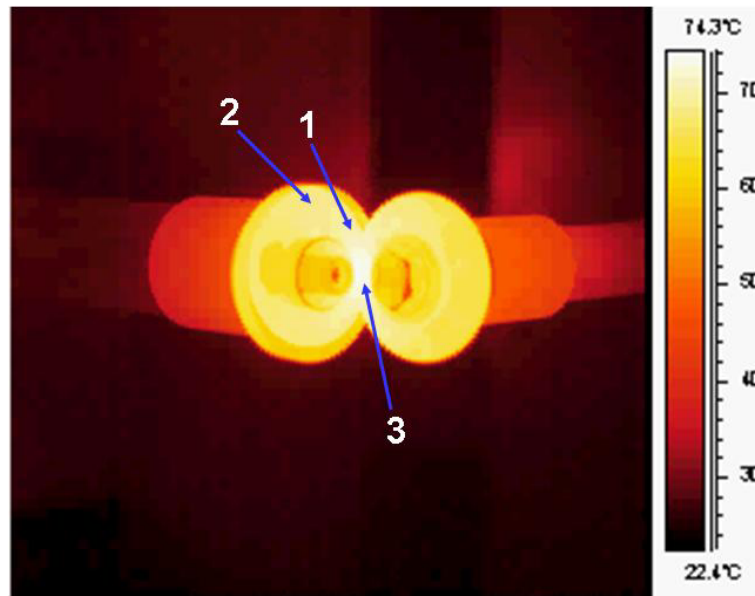


Bild 3.6.4: Infrarot-Aufnahme mit entsprechenden Temperaturmesspunkten eines Gleitverschleißversuchs bei der Gleitpaarung SSiC/S50 mit $T_U = 23\text{ °C}$ und $v = 2\text{ m/s}$

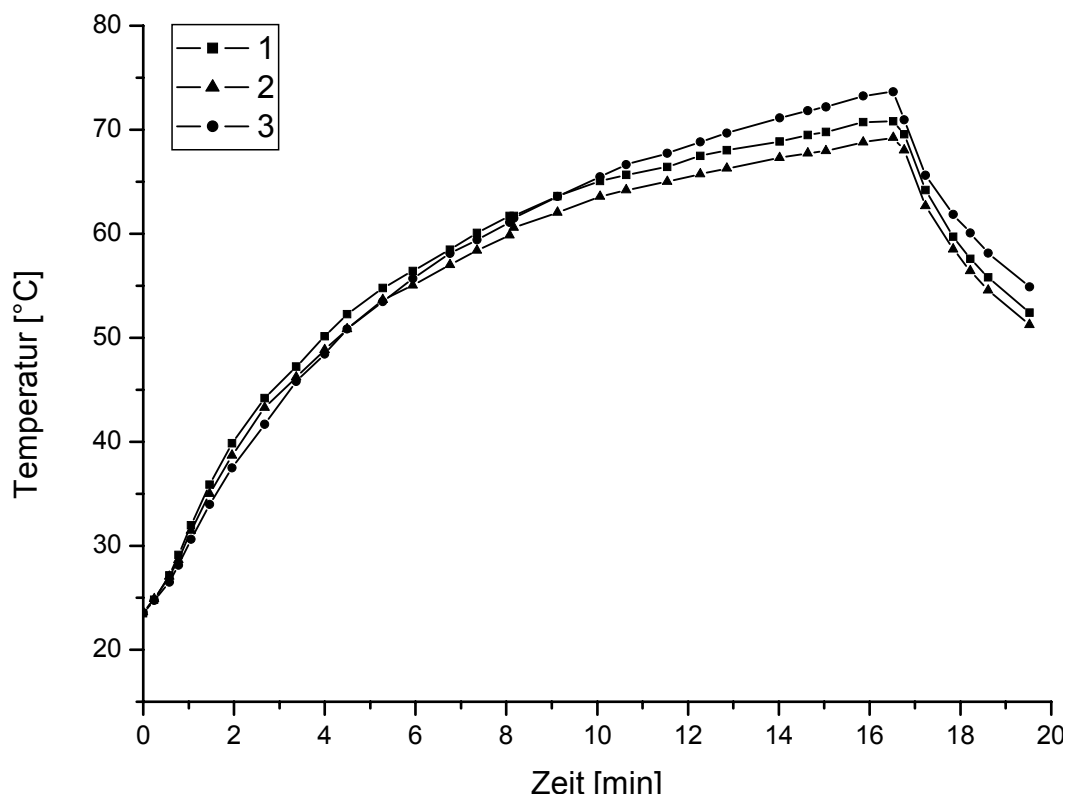


Bild 3.6.5: Verlauf der Reibungswärme mit zunehmender Versuchsdauer an drei Stellen der Versuchsanordnung

4 Diskussion

Die Reibungs- und Verschleißmechanismen können aufgrund der jeweiligen dominierenden Einflussgrößen in Abhängigkeit von den Versuchsparametern in verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Die Eingrenzung der Einflussbereiche der variierten Versuchsparameter trägt dem Verständnis des tribologischen Verhaltens bei. Das Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂ einschließlich der binären Randsysteme SiC-TiC und SiC-TiB₂ wurde unter Schwingungsverschleiß- sowie Gleitverschleißbedingungen auf ihr tribologisches Verhalten hin bei Temperaturen bis 800 °C untersucht. Zur Herstellung der Probekörper wurden drei verschiedene Methoden herangezogen. Das Ziel bei der Herstellung war der kostengünstigste Herstellungsweg der Verbundwerkstoffe. Die Probekörper wurden zum größten Teil drucklos gesintert. Zum Teil wurden auch die Herstellungsverfahren Gasdrucksintern bzw. Spark-Plasma-Sintern eingesetzt. Nach der Sinterung beträgt die relative Dichte der Probekörper über 97 % (vgl. Bild 3.1.1). Da zur Herstellung der Probekörper unterschiedliche Methoden herangezogen worden sind, ist der Vergleich dieser Zusammensetzungen nur bedingt möglich. Durch die Partikelverstärkung von SiC mit TiC- und TiB₂-Phasen wurde eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beobachtet (vgl. Bild 3.1.1).

Für das Reibungs- und Verschleißverhalten bei Raumtemperatur gibt es in der Literatur nähere Untersuchungen [WAE96, WAE96/II, WAE98/I, WAE98/II, WAE98/III, WAE99]. Im Rahmen der erzielten Ergebnisse kann das tribologische Verhalten im Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ bei Raumtemperatur wie folgt zusammengefasst werden:

Die Erhöhung des Gleitweges führt zu einer Abnahme der Verschleißrate (vgl. Bild 3.3.5 – 6 und Bild 3.4.11). Bei niedrigeren Gleitwegen wird ein Einlaufverhalten beobachtet, wobei der Verschleiß hoch bleibt. Daraus kann gefolgert werden, dass durch die Verlängerung des Gleitweges bzw. der Betriebsdauer (in der Industrie) im Laufe des Versuches ein stabiler Zustand erreicht und folglich der Verschleiß reduziert wird. Allerdings steigt mit zunehmendem Gleitweg bzw. abnehmendem Verschleiß die Reibungszahl (Bild 3.4.11a). Das Einlaufverhalten bzw. dessen Dauer und somit der Beginn des Beharrungszustandes besitzt eine große Bedeutung bei der effektiven Nutzung von tribologischen Bauteilen in der Industrie [BLA91]. Mechanische Eigenschaften von Keramiken werden stärker durch Umgebungsbedingungen beeinflusst als die von Metallen. Zum Beispiel kann der Einfluss der relativen Feuchte auf die Reibungszahl entscheidend von den Sinteradditiven sowie von Herstellungsbedingungen abhängen [SHI77, FIS85]. Die Änderung der Kohlenstoffadditivmenge von 0 bis 4 zeigt jedoch keinen signifikanten Einfluss auf das Reibungs- und Verschleißverhalten. Mit zunehmender relativer Dichte bzw. der abnehmenden Porosität der Probekörper nimmt die Reibungszahl zu, während der Gesamtverschleißkoeffizient abnimmt (vgl. Bild 3.3.7). Die niedrige Reibungszahl bei hoher Porosität und hoher relativer Luftfeuchte kann auf den Reservoireffekt der Poren zurückgeführt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in der Literatur beobachtet [KNO95, GRE95]. Die Reibungszahl an den monolithischen Eckpunkten des Dreistoffsystems SiC-TiC-TiB₂ (Bild 3.3.10a) zeigt bei RT einen Trend, wonach die monolithische B_{SPS}100-Keramik die höchste und die monolithische T_{SPS}100-Keramik die niedrigste Reibungszahl aufweisen (Gl. 4.1). Der Vergleich des Gesamtverschleißkoeffizienten der monolithischen Eckpunkte des Stoffsystems SiC-TiC-TiB₂ (Bild 3.3.10b) zeigt, dass das T_{SPS}100 auch hier den niedrigsten Wert besitzt, während das S_{SPS}100 den höchsten Verschleißbetrag aufweist (Gl. 4.2).

$$f_{T_{SPS}100} < f_{S_{SPS}100} < f_{B_{SPS}100} \quad \text{Gl. 4.1}$$

$$k_{T_{SPS}100} < k_{B_{SPS}100} < k_{S_{SPS}100} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Je nach dominierendem Phasenanteil zeigt auch die Reibungszahl einen ähnlichen Trend. Mit zunehmender relativer Feuchte verschwindet dieser Trend, da hier ein Einfluss der Luftfeuchte

vorherrscht und die dadurch entstandene Grenzschicht das tribologische Verhalten dominiert (vgl. Bild 3.3.7 bis Bild 3.3.19). Im tribologischen Verhalten der SiC-TiC-TiB₂-Verbundwerkstoffe spielt im allgemeinen bei Raumtemperatur die relative Luftfeuchte eine bedeutende Rolle. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte wird die adsorbierte H₂O-Menge in der tribologischen Grenzfläche erhöht. OH⁻-Ionen in der tribologischen Grenzfläche fördern die Tribooxidation beim SiC [TAK94/I]. Untersuchungen an SiC unter Wasser führen zu der Annahme, dass nach der Oxidation von SiC bzw. Bildung von SiO₂ in der tribologischen Grenzfläche folgende Reaktion abläuft (Gl. 4.3) [CHE01, LI98]:



Die Zunahme der relativen Feuchte bzw. der adsorbierten H₂O-Menge führt im Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ zur Abnahme der Reibungszahl und des Verschleißes (vgl. Kapitel 3.3.3).

Nach den bisherigen tribologischen Untersuchungen an Paarungen bei hohen Temperaturen können die auftretenden reibungs- und verschleißbestimmenden Mechanismen wie folgt zusammengefasst werden:

Eine Erhöhung der Systemtemperatur (vgl. Gl. 2.4.12) fördert die Bildung von Oxiden in der tribologischen Grenzfläche. Die Tribooxidation steigt durch die Erhöhung der Umgebungstemperatur und der Reibungswärme, die unter anderem durch die Gleitgeschwindigkeit kontrolliert wird. Die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit würde zu einer Abnahme der reibbedingten Temperaturerhöhung führen [HAB88] (vgl. auch Gl. 3.6.1). Die einzelnen Phasen SiC, TiC und TiB₂ besitzen unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten (vgl. Tabelle 3.1.1). Daraus kann gefolgert werden, dass durch die Variation der Zusammensetzung der SiC-TiC-TiB₂-Verbundwerkstoffe unter identischen tribologischen Versuchsbedingungen unterschiedliche Reibungswärme in der Grenzfläche entsteht.

Schwingungverschleißuntersuchungen bis 750 °C zeigen an den monolithischen Eckpunkten des Dreistoffsystems SiC-TiC-TiB₂ einen ähnlichen Trend wie bei Raumtemperatur. Die Reibungszahl steigt am S_{SPS}100 und T_{SPS}100 mit zunehmender Temperatur (Bild 3.3.22a). Am B_{SPS}100 bleibt die Reibungszahl mit 0,95 relativ hoch. Der Gesamtverschleißkoeffizient weist am S_{SPS}100 und B_{SPS}100 einen zunehmenden Trend mit Temperaturerhöhung auf. Am T_{SPS}100 bleibt der Gesamtverschleißkoeffizient ab 200 °C relativ konstant (Bild 3.3.22b). Zusammensetzungen mit zunehmendem B_{SPS}100-Anteil erreicht bei hohen Temperaturen ein Verschleißmaximum, das aber bei weiterer Temperaturerhöhung wieder abnimmt. Der Temperaturbereich dieses Maximum/Minimum-Überganges ist von der Phasenzusammensetzung abhängig (Bild 3.3.22b, Bild 3.3.24, Bild 3.3.26b, Bild 3.3.28b). Die Reibungszahl an den monolithischen Eckpunkten im System SiC-TiC-TiB₂ (Bild 3.3.22a) verläuft bei einer Umgebungstemperatur von 750°C ähnlichen (Gl. 4.4) wie bei RT (vgl. Gl. 4.1). T_{SPS}100 besitzt auch bei 750 °C den niedrigsten Verschleiß während B_{SPS}100 bei dieser Temperatur den höchsten Verschleißbetrag besitzt (Gl. 4.5 und Bild 3.3.22b).

$$f_{\text{TSPS100}} < f_{\text{SPS100}} < f_{\text{BSPS100}} \quad \text{Gl. 4.4}$$

$$k_{\text{TSPS100}} < k_{\text{SPS100}} < k_{\text{BSPS100}} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Durch die Partikelverstärkung von SiC mit TiC wird bei Raumtemperatur die Reibungszahl im Vergleich zu SSiC/SSiC bis auf die Hälfte reduziert. Dies wird von Skopp et al. [SKO91] auf die in situ gebildeten Oxide SiC_xO_y und TiO₂, die H₂O-Moleküle adsorbieren, zurückgeführt. Mit Erhöhung der Temperatur werden H₂O-Moleküle desorbiert, womit die Reibungszahl auch ansteigt. Mit Erhöhung der Temperatur wurde im Vergleich zur monolithischen SSiC-Keramik eine Verbesserung des Verschleißverhaltens beobachtet.

Die Verstärkung von SiC mit TiB₂-Partikeln führt zur schnelleren Oxidation der Oberfläche infolge einer höheren Oxidationsrate der TiB₂-Körner im Vergleich zu den SiC-Körnern im Gefüge [SKO92]. Die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit führt bei hohen Temperaturen zu einer Abnahme des Verschleißbetrages. Im Vergleich zur monolithischen SSiC-Keramik konnte auch hier eine Verschleißabnahme bei hohen Temperaturen erzielt werden. Die Einlagerung eines TiC- bzw. TiB₂-Partikels im Gefüge führen durch unterschiedliche Oxidationsprodukte zur Bildung von Mischoxiden in der tribologischen Grenzfläche. Das günstige Verschleißverhalten durch Einlagerung von TiC- und TiB₂-Partikeln ist auf die Bildung eines gut haftenden Oxidfilmes zurückzuführen. Die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Oxidfilmes zeigen eine partielle Kristallinität des in situ entstandenen Oxidfilmes. Auf der Basis der erzielten Ergebnisse wurden zwei Zusammensetzungen auch unter Gleitverschleißbedingungen bis 800 °C untersucht (s. Kap. 3.4). Die Zusammensetzung S50 (SiC-TiC-TiB₂; 50:25:25 mol %) zeigt sich auf der Basis der gewonnenen Erkenntnisse über das statische Oxidationsverhalten im Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ als geeignete Zusammensetzung. Die Gleitpaarungen SSiC/S100 und SSiC/S50 wurden unter Gleitverschleißbedingungen bis 800 °C untersucht. Die Paarung SSiC/S100 dient zu Vergleichszwecken.

Die während der tribologischen Beanspruchung in situ entstandenen Oxidationsprodukte liegen als runde lose Partikel mit einem Durchmesser von meist < 1 µm in der Kontaktfläche und haften nicht auf der SiC-Oberfläche (z.B. in Bild 3.5.10a). Es kommt immer wieder zur Entfernung dieser aus der Kontaktfläche, so dass die so erhaltene frische nichtoxidische Oberfläche weiteroxidiert und folglich steigt die Verschleißrate an. Bei langsamen Gleitgeschwindigkeiten liegen die oxidischen Partikel fein verteilt in der Grenzfläche (Bild 3.5.1a). Durch die relativ geringe Oxidationsgeschwindigkeit der SiC-Keramik und den relativen Schutzeffekt der fein verteilten Oxidschicht, die langsam aus der Kontaktstelle in Form von Abrieb abgetragen wird, bleibt der Verschleiß relativ gering. Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit kommt es aufgrund der fehlenden nötigen Plastizität zu lokalen Anhäufungen von Oxidpartikeln (Bild 3.5.2a). Die weitere Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit führt u.a. durch Phasenumwandlung zur Abplatzung der nicht gut haftenden Oxidanhäufungen auf der SiC-Oberfläche und folglich zum Mikrobrechen in der Kontaktfläche (Bild 3.5.3a). Eine weitere Zunahme der Gleitgeschwindigkeit fördert die Abplatzung bzw. die Neubildung dieser Oxidanhäufungen sowie das Mikrobrechen, die so entstandenen Verschleißpartikel führen zur Verschleißzunahme, wodurch auch die Rauheit in der Verschleißspur ansteigt (Bild 3.5.32). Die runden Oxidpartikel bzw. Bruchstücke des Grundmaterials in der Kontaktstelle sind mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit durch „rollen“ möglicherweise für eine Abnahme der Reibungszahl verantwortlich. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Dong et al. [DON95] gemacht. Die relativ niedrige Bruchzähigkeit der SiC-Keramik [vgl. Tabelle 3.1.1] führt zur geringen Bruchresistenz und fördert auch damit das Mikrobrechen in der Grenzfläche. Die hohe Rauheit nach dem Versuch (vgl. Bild 3.1.12 und Bild 3.5.32) deutet auf eine geringe wahre Kontaktfläche in der tribologischen Grenzfläche hin. Das heißt, im Laufe des Versuches berühren sich Grund- und Gegenkörper nur an den Rauheitsspitzen. Durch die geringe reale Kontaktfläche bleibt die Flächenpressung im Laufe des Versuches relativ hoch und trägt somit dem Mikrobrechen in der Grenzfläche bei. Die Oxidation an den Korngrenzen beschleunigt das interkristalline Mikrobrechen und damit den Verschleiß.

Untersuchungen haben ergeben, dass sich ein feines Gefüge insbesondere auf das Verschleißverhalten positiv auswirkt (vgl. Bild 3.1.4 bis Bild 3.1.6 und Bild 3.3.20). Die Reibungszahl zeigt keinen starken Einfluss des Gefüges, während der Verschleiß bei grobem Gefüge auch bei niedrigeren Temperaturen höhere Beträge aufweist.

Die Gleitpaarung SSiC/S50 bildet bei Umgebungstemperaturen von 800 °C und einer Gleitgeschwindigkeit von $v \geq 2$ m/s eine Oxidschicht auf der Oberfläche beider Probekörper, die die nichtoxidische Keramikoberfläche vollständig bedeckt (s. Bild 3.5.8 und Bild 3.5.46). Die in situ entstandene Oxidschicht trennt die stationäre SSiC-Triboscheibe von der rotierenden S50-

Triboscheibe. In dieser Phase herrscht ein Oxid/Oxid-Kontakt in der Grenzfläche, der den weiteren Verlauf des Versuches sowie die tribologischen Eigenschaften bestimmt. Bei weiterem Versuchsverlauf findet in der tribologischen Grenzfläche die Scherung innerhalb der Oxidschicht statt. Für das Verständnis der Reibungs- und Verschleißmechanismen bei dieser Gleitpaarung ist das Verständnis der Bildungsmechanismen und des rheologischen Verhaltens des Oxidfilms unter tribologischer Beanspruchung von Bedeutung.

Untersuchungen zum statischen Oxidationsverhalten des S50-Verbundwerkstoffes geben Informationen über die oxidische Phasenzusammensetzung, die Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen oxidischen Phasen sowie deren Temperaturbereiche für ihre Phasenumbildung in der Oxidschicht (Kap. 3.2). Das Grundmaterial oxidiert unter Bildung von CO- und CO₂-Gasen, während hier zwei Ausstoßmaxima beobachtet worden sind, die wiederum mit dem Beginn bzw. dem Ende der Anatas-Phase näherungsweise übereinstimmen (Bild 3.2.4 und Bild 3.2.6).

Die in situ gebildete oxidische Zwischenschicht während der tribologischen Beanspruchung weicht in ihrem Aufbau und ihrer Zusammensetzung von der statisch gebildeten Oxidschicht ab. Nach Untersuchungen mittels oberflächensensitiven Analysemethoden kann die Zusammensetzung des Oxidfilmes als eine amorphe Matrix mit partieller Kristallinität gesehen werden (Kapitel 3.5). Mit zunehmender Umgebungstemperatur wird das tribologische Verhalten zunehmend von den in situ entstandenen Oxidationsprodukten beeinflusst. Bei Umgebungstemperaturen von $250\text{ °C} \leq T_U \leq 500\text{ °C}$ reicht die Oxidationsgeschwindigkeit des Grundmaterials nicht aus, um eine vollständige Bedeckung der nichtoxidischen Keramikoberfläche und damit eine vor weiterer Oxidation schützende oxidische Schicht zu bilden. Die gebildete Oxidschicht zeigt eine statistische Verteilung kristalliner Anteile in einer amorphen Matrix. Allerdings wird bei hoher Umgebungstemperatur (T_U) durch Tiefenoxidation auch eine Erhöhung der Menge an Oxidationsprodukten beobachtet (Bild 3.5.13 und Bild 3.5.14). Dabei entstehen Bruchstücke, die im Laufe des Versuches zum Teil aus der Verschleißspur ausgetragen werden und zum Teil auch in der Spur bleiben und auf diese Weise die Bildung eines kontinuierlich ausgeweiteten Filmes verhindern. Somit enthält die Oxidschicht neben den Oxidationsprodukten auch Bruchstücke des Grundmaterials. Die Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit bei der jeweiligen Umgebungstemperatur fördert durch Reibungswärme die Tribooxidation und die Scherung, die Zerkleinerung bzw. Zermahlung der gebildeten Verschleißpartikel.

Bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C und Gleitgeschwindigkeiten von $2\text{ m/s} \leq v \leq 4\text{ m/s}$ reicht die Menge und die Plastizität an Oxidationsprodukten aus, um einen kontinuierlichen, stabilen Oxidfilm zu bilden. In diesem Stadium findet eine Unterteilung der Oxidschicht in zwei Zonen statt (Bild 3.5.46). Die Zone 1 besteht aus einer amorphen Si-B-Ti-C-O-Matrix mit eingebetteten Kristalliten aus $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, TiO_2 und SiO_2 . Die Zone 2 besteht nur aus der amorphen Schicht, die unmittelbar die nichtoxidische Keramikoberfläche bedeckt. TEM-Analysen zeigen, dass die amorphe Schicht aus Si-B-O mit geringen Mengen an C und Ti besteht (Kapitel 3.5.6). AES-Analysen der Oxidschicht bestätigen ab einer Tiefe von ca. 600 nm in der Zone 2 eine Zunahme der C- und Si-Menge (Kapitel 3.5.9). Dem amorphen Zustand bzw. der Amorphisierung in der tribologischen Grenzfläche kann auch die ausgeübte Flächenpressung beitragen. Untersuchungen von Hemley et al. [HEM88] sowie Badro et al. [BAD98] über die druckinduzierte Amorphisierung von Kristallen zeigen, dass Quarz (SiO_2) sich bei Raumtemperatur unter einem Druck von ca. 25 GPa in amorphem Zustand befindet. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer Abnahme des nötigen Druckes für die Amorphisierung. Da jedoch in der hier untersuchten tribologischen Grenzfläche abhängig von der jeweiligen Tribopaarung eine Hertzsche Flächenpressung um $p_0 \approx 1,5\text{ GPa}$ (vgl. Tabelle 3.3.2 und 3.4.1) vorherrscht, bleibt eine Amorphisierung im Laufe des Experimentes vernachlässigbar gering.

Eine Ursache für das Vorhandensein des hohen Kohlenstoffanteiles in der Zone 2 kann durch die amorphe Zone 1, die die Sauerstoffdiffusion in die inneren Bereiche der Oxidschicht verlangsamt und somit wie eine Barriere dient, erklärt werden. Aufgrund dessen wird mit zuneh-

mender Oxidschichtdicke eine Abnahme der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge in der tribologischen Kontaktstelle durch die Zone 1 in Richtung der Zone 2 beobachtet. Während des Oxidationsprozesses wird CO- und CO₂-Gasbildung beobachtet (vgl. Bild 3.2.6). Das heißt, es herrscht in der Oxidschicht mit zunehmender Tiefe eine Gasatmosphäre bestehend aus CO-CO₂-O. Aus der Literatur ist es bekannt, dass unter statischen Oxidationsbedingungen in einer Gasatmosphäre von CO₂ sowie CO/CO₂ sich im Temperaturbereich von $800\text{ °C} \leq T_U \leq 900\text{ °C}$ auf der TiC-Oberfläche an der TiC/TiO₂ (Rutil)-Grenzfläche eine Anhäufung von atomarem Kohlenstoff bildet [REI72, BEL02, SHI00, SHI01]. Nach Reichle et al. diffundiert der Kohlenstoff im Laufe der Oxidation atomar durch die Rutilschicht nach oben. μ -RS-Ergebnisse bestätigen auch bei der Gleitpaarung SSiC/S50 die Bildung von graphitischem Kohlenstoff während des Versuches (Kapitel 3.5.5). Entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht (Gl. 4.6) reagiert Kohlenstoff mit dem CO₂. Die Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer Temperatur von 1127 °C beträgt die CO₂-Konzentration nur noch 0,17 % [BAR93]. Weitere Erhöhung der Temperatur erhöht die Menge an CO und somit auch die Reduktionskraft in dieser Zone.



Gl. 4.6

Untersuchungen von Afir et al. [AFI99] zeigen bei der Reduktion von TiO₂ zu TiC in Abhängigkeit von der Gasatmosphärenzusammensetzung auch die Bildung einer Oxocarbidephase nach der Formel TiOC. In den Anfangsstadien der Oxidation [OEN97, WRI99, RAD02] bzw. bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken [RAD01] wurde ähnlich wie bei TiC auch bei SiC eine Zwischenphase mit der allgemeinen Formel SiC_xO_y als Übergangsphase vor der Bildung der SiO₂-Schicht beobachtet (Kapitel 2.4.3). Durch Pyrolyse aus polymeren Precursoren hergestellte SiCO-Gläser durchlaufen mit zunehmender Temperatur ab ca. 1200 °C einen Zersetzungs- sowie Kristallisationsprozess. Die Hochtemperaturreaktionen zwischen Siliciumcarbid und Sauerstoff können in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Partialdruck der gasförmigen Spezies O₂, SiO und CO in unterschiedliche Existenzbereiche der Phasen C, C + SiO₂ und SiO₂ untergliedert werden [HAE96]. Bild 4.1 zeigt nach Hähnen et al. [HAE96] einen isothermen Schnitt bei 1127 °C des Stoffsystems Si-C-O als Funktion der Partialdrücke von O₂ und SiO unter einem CO-Partialdruck von 1 atm.

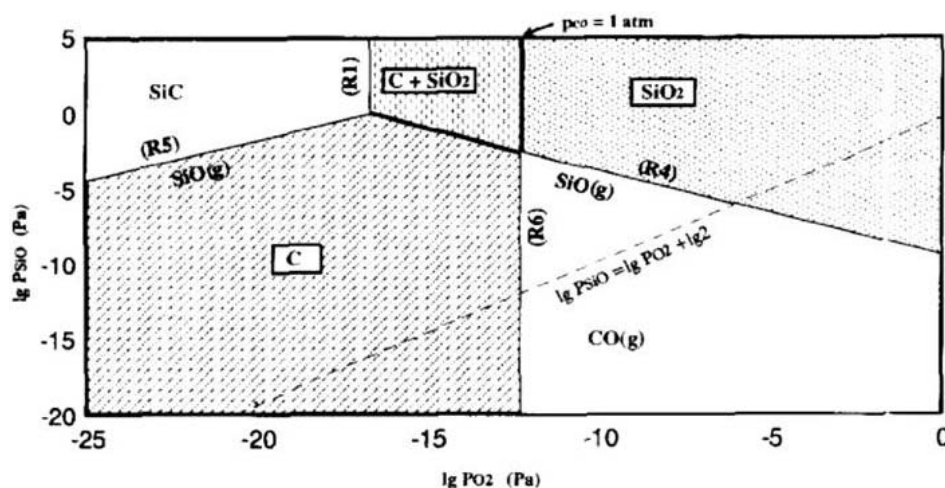
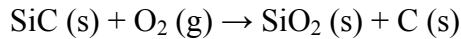


Bild 4.1: Isothermer Schnitt des Systems Si-C-O bei 1127 °C und 1 atm CO-Partialdruck in Abhängigkeit vom Partialdruck von O₂ und SiO [HAE96]

Die Oxidationsreaktion R1 (s. Bild 8.1) von SiC läuft bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ($\lg P_{\text{O}_2} \approx -17$ bis -12 Pa) unter CO-Atmosphäre nach Gl. 4.7 (R1) ab.



Gl. 4.7

Weitere Autoren [BON90, GUL72, LUT91, HEU90, s. auch Kapitel 2.4.3] bestätigen die Existenz von elementarem Kohlenstoff in der Grenzfläche SiC/SiO₂, die durch die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff und von CO durch die SiO₂-Schicht begrenzt ist.

Statische Oxidationsuntersuchungen an TiC haben auch gezeigt, dass mit zunehmender Oxidationsdauer eine kohlenstoffhaltige Schicht zwischen TiC/TiO₂ entsteht [REI72, SHI01] (vgl. auch Kapitel 2.4.3).

Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass beide Carbidphasen im Dreistoffsystem SiC-TiC-TiB₂ unter besonderen Bedingungen, d. h. bei niedriger zur Verfügung stehender Sauerstoffmenge sowie lokaler Veränderung der Gasatmosphärenzusammensetzung, als Kohlenstofflieferanten in der Zone 2 (Bild 3.5.46) agieren. Durch den reduzierend wirkenden elementaren Kohlenstoff entsteht in der Zone 2 ein thermodynamisch metastabiler Zustand. Die Abnahme des Sauerstoffpartialdruckes mit zunehmender Oxidschichttiefe bzw. der niedrige Sauerstoffpartialdruck in der Zone 2 stabilisiert den elementaren Kohlenstoff auch bei einer Umgebungstemperatur von 800 °C. Für die reduzierenden Bedingungen in der Zone 2 kann neben der Existenz von elementarem Kohlenstoff auch die Reduktionskraft des Grundmaterials bei seiner Oxidation gezählt werden. Untersuchungen von Atkarskaya et al. [ATK02] über das Redoxpotential des Borosilicatglases (K₂O-B₂O₃-SiO₂) durch die Bestimmung des Fe^{3+/2+}-Verhältnisses haben ergeben, dass über die Variation der Zusammensetzung auch die Reduktionskraft bzw. die Oxidationskraft im Borosilicatglas verändert wird. Eine Erhöhung der K₂O-Menge im Glas führt zu einem Anstieg der Reduktionskraft, während die Erhöhung der B₂O₃-Menge zu einer Abnahme der Reduktionskraft bzw. zu einer Zunahme der Oxidationskraft führt. Das Redoxpotential im Borosilicatglas wird durch die Koordinationszahl von Bor bzw. die Menge an [BO₃]-/[BO₄]-Einheiten beeinflusst. Die Zunahme des B₂O₃-Anteils führt zur Zunahme der [BO₄]-Einheiten im Glas. Die Zunahme der [BO₄]-Einheiten im Glas fördert die Oxidationskraft im Borosilicatglas. Daraus kann gefolgert werden, dass ein ähnlicher Mechanismus in der hier in situ entstandenen Oxidschicht abläuft. Die amorphe Matrix mit den Si-B-Ti-Oxiden trägt der Reduktionskraft in der Zone 1 bzw. Zone 2 bei. Aufgrund des vorhandenen Kohlenstoffes in der Zone 2 kann jedoch angenommen werden, dass die hauptsächliche Reduktionskraft von dem elementaren Kohlenstoff resultiert.

Die Existenz bzw. der Bestand des Kohlenstoffes in der amorphen Schicht besitzt eine Schlüsselrolle für das adhäsive Haften der Oxidschicht auf der nichtoxidischen Keramikoberfläche. Der Kohlenstoff stabilisiert den ausschließlich amorphen Zustand unmittelbar an der Keramik/Oxid-Grenze, in dem durch die Oxidation von Kohlenstoff an der amorph/partiell-kristallin-Grenze immer wieder unter anderem CO-Gasmoleküle gebildet werden, das wiederum eine reduzierende Atmosphäre direkt über der amorphen Schicht bildet. Die reduzierende Umgebung sowie die Abnahme der zur Verfügung stehender Sauerstoffmenge mit zunehmender Oxidschichtdicke machen die Bildung von unterstöchiometrischem TiO_{2-x} den sog. Magnéli-Phasen Ti_nO_{2n-1} auch bei hohen Temperaturen möglich. Untersuchungen von Afir et al. [AFI99] über die Entstehung von metastabilen Ti_nO_{2n-1}-Magnéli-Phasen bei hohen Temperaturen zeigen die überwiegende Rolle der CO-Atmosphäre für die Reduktion von Rutil in Gegenwart von C. Ähnliche Ergebnisse zur Existenz von Ti-Magnéli-Phasen wurden auch bei anderen Autoren beobachtet [LEF00, HAS95, KOC97, KOC98, BER92, BER99]. Bild 4.2 zeigt den Übergangsbe-
reich vom Rutil zu TiC unter Bildung von Ti-Magnéli-Phasen. Im Diagramm ist die relative Peakintensität der Röntgenbeugungsanalyse gegen die Temperatur aufgetragen.

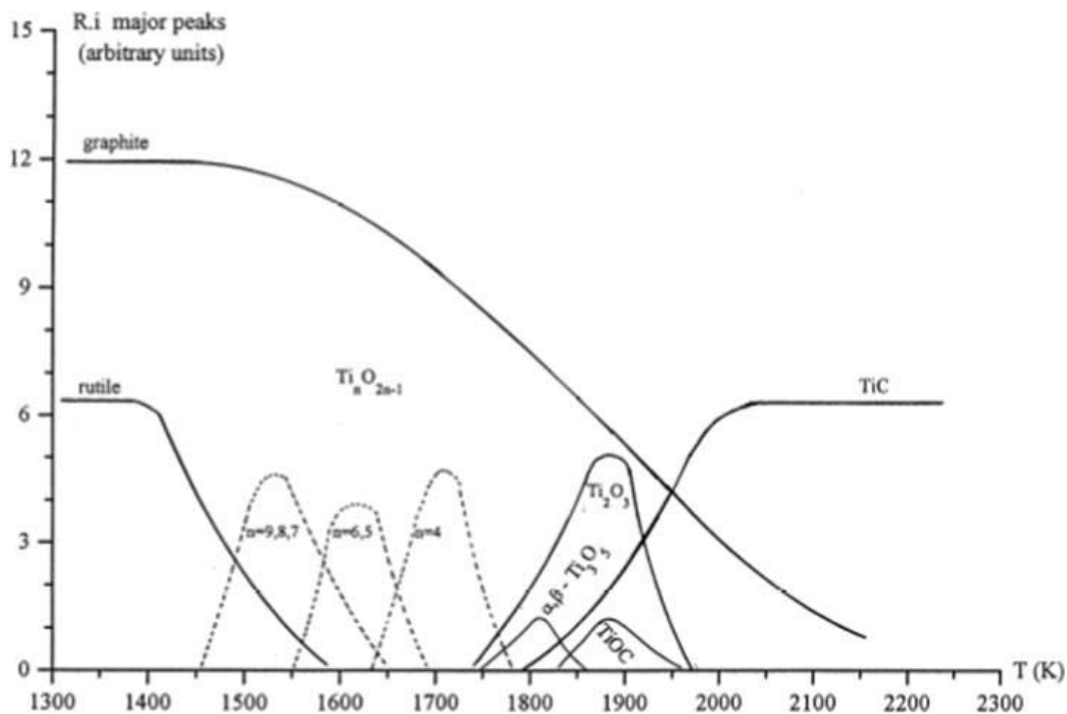


Bild 4.2: Rutil-Karboreduktion unter Vakuum bei hohen Temperaturen ($\text{TiO}_2 + 3\text{C}$) [AFI99]

Thermodynamische Berechnungen von Serratos et al. [SER96] zeigen, dass die Koexistenz von Magnéli-Phasen mit TiC bei hohen Temperaturen in Luft kombiniert mit dem Boudouard-Gleichgewicht (vgl. Gl. 4.6) nach folgender Gleichung (Gl. 4.8) abläuft:



$$3 \leq n \leq 10$$

Nach Serratos können Ti-Magnéli-Phasen mit TiC bei 1400 °C nur in einem Sauerstoffpartialdruckbereich von $4,8 \cdot 10^{-7} - 8,2 \cdot 10^{-9}$ Pa nebeneinander vorkommen. Bei niedrigeren Temperaturen sind diese Phasen nur noch bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken koexistent. Tribologische Untersuchungen von Woydt et al. belegen die in situ Bildung von Titansuboxiden ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) bei Temperaturen bis 800 °C durch Verstärkung von kommerziellen Keramiken wie z.B. SiC oder Si_3N_4 mit potentiellen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ -Lieferanten wie z.B. TiC oder TiN. Hierbei wurde auch eine Verschleißerniedrigung unter Beibehaltung der hohen Reibungszahlen beobachtet [WOY98, WOY99].

B_2O_3 und SiO_2 sind Glasbildner. Insbesondere B_2O_3 mit einer Glastransformationstemperatur von 250 °C hat einen deutlichen Einfluss auf die Erniedrigung der Glastransformationstemperatur von SiO_2 mit 1200 °C [SAK71]. Die Zunahme am SiO_2 -Anteil im SiO_2 - B_2O_3 -System führt zu einem Anstieg der Glasbildungstemperatur (T_g) [PRI00]. Untersuchungen über den Einfluss der Rutil-Menge auf die Verdichtungseigenschaften vom Borosilicatglas zeigen, dass mit zunehmender Borosilicatmenge eine Erhöhung der Verdichtung beobachtet wird [JEA99]. Borosilicatglas zeigt bei Temperaturen nah zu seinem T_g ein newtonisches Fließverhalten. Nach Murthy et al. [MUR00, MUR97] verändert sich das Fließverhalten des Borosilicatglases mit zunehmender SiC-Partikelverstärkung vom newtonischen zum nichtnewtonischen Fließen. Un-

tersuchungen von Boccaccini [BOC98] zeigen eine Zunahme der Viskosität mit zunehmendem SiC-Anteil im Borosilicatglas. Bei nichtnewtonischen Flüssigkeiten ist die Viskosität bei gegebener Temperatur keine Konstante, sondern von der jeweiligen Schergeschwindigkeit abhängig. Tribologische Untersuchungen an SiC-faserverstärkten Borosilicatgläsern [ZUM99] zeigen bei Temperaturen zwischen 100 und 500 °C eine Reibungszahl von etwa 1. Eine Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von Glaswerkstoffen durch Verstärkung mit oxidischen Partikeln wurde bei Skopp et al. experimentell nachgewiesen [SKO93]. Untersuchungen von Khalil et al. [KHA02] an SiO₂-TiO₂-Gläsern zeigen, dass die Erhöhung des TiO₂-Anteils zur Abnahme der Viskosität des Glases führt. Mit zunehmender Temperatur wird die Anordnung zwischen den Einheiten Ti-O-Ti-O-Ti und Si-O-Si-O-Si über die Si-O-Ti-Bindung gebrochen [ING01]. Dies führt zu neuen Si-O- und Ti-O-Bindungen sowie der Ausscheidung von SiO₂. Die Erhöhung der Temperatur führt zur Bildung von kristallinem SiO₂ sowie Anatas und Rutil. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C ist die Umwandlung von Anatas in Rutil beendet.

Auf der Basis der erzielten Ergebnisse kann die Oxidschicht, die sich im Laufe des Gleitverschleißversuches in situ bildet, wie folgt schematisch dargestellt werden (Bild 4.3). Die Zone 1 zeigt eine partielle Kristallinität. Die Kristallite sind in einer hauptsächlich aus Si-B-O bestehender amorpher Matrix eingebettet. Zone 2 besteht vollständig aus amorphem Material.

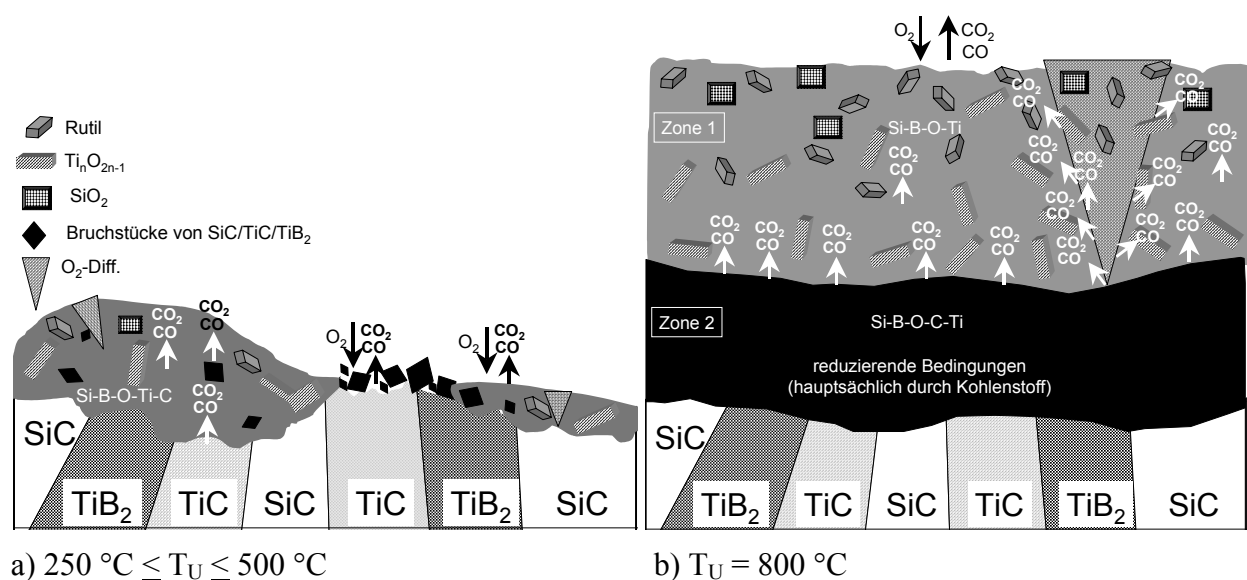


Bild 4.3: Schematische Übersicht der Oxidschicht im Temperaturbereich 250 °C ≤ T_U ≤ 500 °C mit 0,1 m/s ≤ v ≤ 2 m/s (a) und bei T_U = 800 °C mit 2 m/s ≤ v ≤ 4 m/s

Die Oxidationsreaktion von SiC mit der Bildung von SiO₂ und CO₂ (Tabelle 3.2.1) kann in folgende Teilschritte unterteilt werden (Gl. 4.9 bis Gl. 4.11)



Die Variation der CO/CO₂-Atmosphäre bei einer bestimmten Temperatur entscheidet über die Ablaufrichtung der Reaktionsgleichungen 4.2 bzw. 4.3. Bei einem Überschuss an CO/CO₂ in der Reaktionsatmosphäre, was in der Zone 2 der Fall ist, läuft die Reaktion in Richtung der Edukte ab. Die niedrige zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge in der Grenzfläche Zone 1/Zone 2 und der relativ hohe Menge an CO/CO₂-Bildung machen die Zone 2 unter den gegebenen Bedingungen stabil.

Wenn der thermische Ausdehnungskoeffizient der Oxidschicht auf der Oberfläche niedriger ist ($\alpha_{\text{Borosilicatglas}} = 3,25 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) als der vom Grundmaterial ($\alpha_{50\text{SiC-25TiC-25TiB}_2} = 4,75 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), dann wird während der Abkühlung keine restliche Zugspannung in der Oxidschicht entwickelt. Dies wiederum schützt vor Rissbildung auf der Oxidschicht bei Raumtemperatur [RIU95]. Mit zunehmendem Gleitweg wird die in situ Bildung der oxidischen Grenzschicht gefördert. Das heißt, es findet allmählich ein Übergang von einem Carbid (pin)/Carbid-Borid(disk)-Kontakt zu einem Oxid(pin)/Oxid(disk)-Kontakt statt. Nach Bildung der kontinuierlichen Oxidschicht bestimmt der Oxid/Oxid-Kontakt das tribologische Verhalten der Gleitpaarung SiC/S50. Die oxidische Grenzschicht ist zum größten Teil amorph mit kristallinen Anteilen, die ausschließlich in der Zone 1 zu finden sind. Durch die Oxidschicht nimmt die Oberflächenrauheit der Verschleißspur ab, wodurch die reale Kontaktfläche zunimmt. Je größer die reale Kontaktfläche ist, desto größer ist die potentielle adhäsive Bindung und somit ist die erforderliche Kraft höher, die für die Trennung der Oberflächen nötig ist. Eine Trennung der Probekörper an der Grenzfläche ist möglich, wenn diese Kräfte schwach genug sind. Die Reibungskraft ist linear proportional dem Produkt der realen Kontaktfläche mit der Scherfestigkeit der Kontakte in der Grenzfläche (Gl. 4.12) (s. Kapitel 2.1).

$$F_R = A_r \cdot S \quad \text{Gl.4.12}$$

Gläser zeigen aufgrund ihrer hohen Scherfestigkeit eine hohe Reibungszahl, die um $f \approx 1$ liegt [BUC74]. Die Zunahme der Reibungszahl bedeutet auch die Veränderung der Druck- und Zugspannung in der tribologischen Grenzfläche [RIC81]. Mit zunehmender Reibungszahl findet bei der Pin-on-disk-Probenanordnung in Gleitrichtung eine Erhöhung der Druckspannung statt, während die Zugspannung abnimmt. Für die relativ konstante hohe Reibungszahl ist eine gegen dieser Spannungen stabile Grenzflächenschicht notwendig. Aufgrund der hohen Adhäsionskraft der Zone 2 und der amorphen Struktur (mit kristallinen Anteilen) der Zone 1 bleibt die Oxidschicht auch bei hohen Reibungszahlen beständig.

Die Zunahme der Reibungszahl mit zunehmendem Gleitweg (vgl. Bild 3.4.11a) zeigt den Einfluss der mit zunehmender Versuchsdauer bzw. mit zunehmendem Gleitweg in situ entstehende Oxidschicht in der tribologischen Grenzfläche. Mit zunehmender Luftfeuchte nimmt die Scherfestigkeit ab. Dies könnte u. a. die Ursache darstellen für die abnehmende Reibungszahl mit zunehmender relativer Luftfeuchte. Bei hohen Temperaturen wird das aus der Luft adsorbierte Wasser allmählich desorbiert. Während dessen nimmt die Plastizität des Glases zu. Hier kann über die Plastizität keine quantitative Aussage gemacht werden, da sie nicht gemessen wurde. Bei 800 °C erreicht das Borosilicatglas seinen Erweichungspunkt (s. Tabelle 3.2.4). Bei dieser Temperatur herrscht in der tribologischen Grenzfläche eine Kombination von festem und „flüssigem“ Zwischenstoff, dessen Konsistenz in Abhängigkeit von der Temperatur variiert.

Die in der tribologischen Grenzfläche im Laufe des Experimentes entstandene Oxidschicht spielt im weiteren Verlauf eine entscheidende Rolle. Durch statische Oxidation bei 800 °C wurde auf den Probekörpern eine Oxidschicht vor dem tribologischen Versuch gebildet. Bei Raumtemperatur wurden drei ausgesuchte Zusammensetzungen nach unterschiedlicher Oxidationsdauer unter Schwingungverschleiß untersucht (Bild 3.3.29). Da die einzelnen Phasen SiC, TiC

und TiB_2 unterschiedliches Oxidationsverhalten und verschiedene Oxidationsprodukte zeigen, ändern sich auch die Anteile der einzelnen Oxide sowie die Topographie auf der Oberfläche (vgl. Kapitel 3.2). Mit zunehmender Oxidationsdauer nimmt der Rutil-Anteil auf der Oberfläche zu (Bild 3.2.12). Unter den Oxidationsprodukten wächst Rutil am schnellsten. Daraus folgt, dass die Phasen, die Rutil als Oxidationsprodukt liefern, auch die Oberflächenrauheit nach statischer Voroxidation fördern. Nach statischer Oxidation besitzt SSiC die niedrigste Rauheit (vgl. Tabelle 3.3.3), während der SiC-TiC- TiB_2 -Verbundwerkstoff die höchste Rauheit (vgl. Tabelle 3.3.5) mit zunehmender Oxidationsdauer aufweist. Tribologische Versuche bei Raumtemperatur zeigen, dass die statisch gebildete Oxidschicht auf dem nichtoxidischen Werkstoff im Laufe des Experimentes aus der tribologischen Grenzfläche abgetragen wird. Sobald das nichtoxidische Grundmaterial im Laufe des Versuches erreicht wird, bleibt der Verschleiß wieder gering. Daraus folgt, dass die relativ weiche (vgl. Tabelle 3.1.1 und 3.2.4) und schwach anhaftende statisch entstandene Oxidschicht auf dem nichtoxidischen Material unter tribologischer Beanspruchung leicht abgetragen werden. Nach Voroxidation zeigt das SSiC keine große Veränderung seiner tribologischen Eigenschaften mit zunehmender Voroxidationsdauer (Bild 3.3.30), während bei den Verbundwerkstoffen T45 (Bild 3.3.32) und S54 (Bild 3.3.34) sowohl die Reibungszahl als auch der Verschleißkoeffizient ansteigt.

Die Zusammensetzung S50 (SiC-TiC-TiB_2 ; 50:25:25 mol %) wurde nach unterschiedlicher Voroxidationsdauer unter Gleitverschleißbedingungen bei 800 °C untersucht. Die erzielten Ergebnisse zeigen im Vergleich zu nichtvoroxidierten Experimenten bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten eine Abnahme des Verschleißes, während bei hohen Gleitgeschwindigkeiten der Verschleiß wieder ansteigt (vgl. Bild 3.4.13b). Die Reibungszahl bleibt mit $0,6 \leq f \leq 0,78$ auch bei höheren Gleitgeschwindigkeit nach einer Voroxidationsdauer von 16 Stunden vergleichsweise niedrig (Bild 3.4.13a). Da nach Voroxidation ein SSiC/Oxid-Kontakt vorherrscht und die Rutil-Menge nach 16 Stunden 50 vol. % beträgt, wird das tribologische Verhalten entscheidend vom Rutil beeinflusst. Gleitverschleißversuche an $99\text{TiO}_2/99\text{TiO}_2$ -Paarungen bei hohen Temperaturen zeigen ähnlichen Trend des Reibungsverhaltens mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit [WOY90]. Untersuchungen von Peterson et al. [PET82] an Stahl/Stahl-Paarungen mit TiO_2 -Pulver als Festschmierstoff (Pulverdicke = 0,5 cm) zeigen bei einer Umgebungstemperatur von 204 °C eine Reibungszahl von 0,68.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das tribologische Verhalten an selbsthergestellten Partikelverbundwerkstoffen im quasiternären Stoffsystem SiC-TiC-TiB₂ einschließlich der quasibinären Randsysteme SiC-TiC und SiC-TiB₂ untersucht. Die Probekörper wurden mittels druckloses Sintern, Gasdrucksintern und Spark-Plasma-Sintern hergestellt. Nach Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe wurden die tribologischen Eigenschaften unter oszillierender sowie kontinuierlicher Gleitbewegung charakterisiert. Alle tribologischen Experimente wurden unter der Pin-on-disk-Testkonfiguration bei einer Normalkraft von 10 N durchgeführt.

Aufgrund der gerätebedingten Probengeometrie wurden die Untersuchungen überwiegend mit der Schwingungsverschleißmethode durchgeführt. Dabei erfolgte die Beanspruchung in Luft mit einer Schwingweite von 0,8 mm und einer Zyklenzahl von 10^5 bis $6 \cdot 10^5$ bei einer Frequenz von 10 und 20 Hz bei Raumtemperatur unter Variation der relativen Luftfeuchte von 1 bis 100 % sowie bei Umgebungstemperaturen bis 800 °C. Als Gegenkörper wurden SiC- sowie Al₂O₃-Kugel eingesetzt.

Es ergibt sich deutliche Verringerungen des Gesamtverschleißkoeffizienten mit zunehmender Prüfdauer bzw. zunehmenden Gleitweg. Dies kann durch eine Einlaufphase mit erhöhter Verschleißrate erklärt werden. Mit zunehmender relativer Dichte der Probekörper und damit abnehmender Porosität steigt die Reibungszahl, während der Gesamtverschleißkoeffizient abnimmt. Dabei steigt die Reibungszahl mit abnehmender relativer Luftfeuchte. Die Variation der Kohlenstoffadditivmenge bei der Herstellung der Probekörper von 0 bis 4 g zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften. Bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchte von 50 % zeigt das monolithische TiC mit 0,25 die niedrigste Reibungszahl während TiB₂ mit 0,87 die höchste Reibungszahl zeigt und SiC mit 0,52 dazwischen liegt. Dabei zeigt das TiC mit $1,62 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm auch den niedrigsten Gesamtverschleißkoeffizient während das SiC mit $8,5 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm den höchsten und das TiB₂ mit $3,94 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm dazwischen liegt. Im quasibinären Stoffsystem SiC-TiB₂ liegt die Reibungszahl zwischen $0,50 \leq f \leq 0,72$, während der Gesamtverschleißkoeffizient von $5,72 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm bis $7,92 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm relativ unverändert bleibt. Die Erhöhung der relativen Feuchte führt im allgemeinen zu einer Abnahme der Reibung. Der Gesamtverschleißkoeffizient zeigt jedoch dagegen z.T. keine signifikanten Veränderungen. Untersuchungen über den Einfluss des SiC-Anteiles bei konstantem TiC:TiB₂-Verhältnis zeigen einen abnehmenden Trend des Gesamtverschleißkoeffizienten mit abnehmendem SiC-Gehalt, während die Reibung keinen starken Einfluss durch die Variation der SiC-Menge zeigt. Im quasibinären Randsystem SiC-TiC nimmt die Reibungszahl bei jeder Zusammensetzung mit zunehmender relativer Luftfeuchte ab. Der Gesamtverschleißkoeffizient zeigt bei SiC-reichen Zusammensetzungen einen ähnlichen Trend, während mit zunehmender TiC-Menge der Einfluss der relativen Feuchte auf den Verschleiß verschwindet. Der Einfluss der TiB₂-Phase auf das tribologische Verhalten im System SiC-TiC-TiB₂ wurde bei konstantem SiC:TiC-Verhältnis unter Variation der relativen Luftfeuchte untersucht. Die Reibungszahl nimmt mit zunehmender relativer Luftfeuchte ab. Der Gesamtverschleißkoeffizient zeigt mit $k \approx 10^{-6}$ mm³/Nm durch die Variation des TiB₂-Anteils zeigt keine signifikanten Veränderungen.

Hochtemperaturversuche wurden mit einer Schwingweite von 0,8 mm und einer Zyklenzahl von 10^5 sowie mit einer Frequenz von 20 Hz bei Umgebungstemperaturen bis 800 °C durchgeführt. An keramischen Partikelverbundwerkstoffen wurde durch Verlängerung der Haltezeit mit 30min und 300 min während des Sinterprozesses ein feines Gefüge mit einer mittleren Korngröße von 5 µm und gröberes Gefüge mit ca. 8 µm Korngröße erzielt. Der Einfluss des so erhaltenen Gefüges auf das tribologische Verhalten bis 800 °C wurde untersucht. Die Reibungszahl zeigt im allgemeinen bei beiden Versuchsreihen mit zunehmender Temperatur einen Anstieg von $f_{30 \text{ min}} = 0,32$ und $f_{300 \text{ min}} = 0,32$ bei Raumtemperatur bis auf $f_{30 \text{ min}} = 0,81$ und $f_{300 \text{ min}} = 0,9$ bei

800 °C. Bei den Probekörpern mit grobem Gefüge wurde bei z.B. 500 °C ein Gesamtverschleißkoeffizient von $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ erzielt, während bei gleicher Umgebungstemperatur mit feinem Gefüge ein Gesamtverschleißkoeffizient von $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt wurde. Ein grobkörniges Gefüge führt im Vergleich zu feinkörnigem Gefüge schon bei niedrigeren Temperaturen zur Verschleißhochlage. An den monolithischen Eckpunkten SiC (S_{SPS100}) und TiC (T_{SPS100}) steigt die Reibungszahl mit zunehmender Temperatur und erreicht bei 750 °C einen Wert von $f_{\text{SPS100}} = 0,9$ und $f_{\text{TSPS100}} = 0,54$. Monolithisches TiB_2 zeigt im Gegensatz zu den anderen zwei Eckpunkten im Stoffsystem SiC-TiC- TiB_2 sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 750 °C mit $f_{\text{BSPS100}} = 0,92$ eine hohe Reibungszahl. Der Verschleiß steigt an S_{SPS100} und B_{SPS100} mit zunehmender Umgebungstemperatur. Dabei wurde bei 750 °C Gesamtverschleißkoeffizienten von $k_{\text{SPS100}} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ und $k_{\text{BSPS100}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt. Der Verlauf des Gesamtverschleißkoeffizienten von T_{SPS100} durchläuft bei 200 °C ein Maximum und nimmt mit weiterer Temperaturzunahme bis auf $k_{\text{TSPS100}} = 1,47 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ab. Bei konstantem TiC: TiB_2 -Verhältnis steigt die Reibungszahl mit abnehmendem SiC-Anteil und zunehmender Temperatur bei den SiC-TiC- TiB_2 -Verbundwerkstoffen. Die Erhöhung der TiC-Menge bei konstantem SiC: TiB_2 -Verhältnis führt zu einer Abnahme des Verschleißkoeffizienten, während die Reibungszahl keine signifikante Veränderung zeigt. Bei einer Umgebungstemperatur von 500 °C und einem TiC-Anteil von 61 mol % liegt der Gesamtverschleißkoeffizient bei $k_{\text{TC61}} = 1,92 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Der Einfluss des TiB_2 -Anteils bei konstantem SiC:TiC-Verhältnis wurde bis 600 °C untersucht. Die Reibungszahl nimmt im allgemeinen mit zunehmender Temperatur zu. Bei höheren TiB_2 -Anteilen erreicht sie Werte, die auch am monolithischen TiB_2 beobachtet wurden. Der Gesamtverschleißkoeffizient zeigt bei niedrigen TiB_2 -Anteilen eine kontinuierliche Zunahme mit zunehmender Temperatur. Bei höheren TiB_2 -Anteilen dagegen durchläuft der Verschleiß ein Maximum bei 250 °C und erreicht wieder ein Minimum bei 500 °C.

Der Einfluss der Voroxidation bei 800 °C wurde an S100, T45 und S54 bei Raumtemperatur untersucht. Die durch statische Voroxidation entstandene Oxidschicht bzw. deren Wachstumsgeschwindigkeit ist abhängig von der jeweiligen Phase sowie deren Fläche. Zu Beginn des tribologischen Versuches wird zunächst die Oxidschicht, die durch die Voroxidation entstanden ist, aus der Grenzfläche ausgetragen. Dabei bleibt der Verschleiß hoch. Mit dem Erreichen des Grundmaterials im Laufe des Versuches nimmt der Verschleiß ab. Aus statischen Oxidationsuntersuchungen ist es ersichtlich, dass SiC, TiC und TiB_2 thermodynamisch nicht stabil sind und zur Oxidation neigen. Dabei neigen TiC und TiB_2 mehr zur Oxidation als SiC. Tribologische Experimente bei Raumtemperatur nach Voroxidation zeigen, dass mit zunehmendem Anteil an TiC und TiB_2 die Reibung ansteigt.

Aus thermodynamischen Gründen wurde die Probe S50 (SiC-TiC- TiB_2 ; 50:25:25 mol %) für die Gleitverschleißuntersuchung ausgewählt. Dabei wurden die Paarungen SSiC/S50 sowie zu Vergleichszwecken auch SSiC/S100 untersucht. Die Beanspruchung erfolgte in Luft zwischen 22 °C und 800 °C bei Gleitgeschwindigkeiten zwischen 0,1 m/s und 4 m/s. Der Gleitweg betrug mindestens 2 000 m.

Im allgemeinen liegt hier die Reibungszahl im Temperaturbereich von 22 °C bis 800 °C um $f = 0,8 \pm 0,2$. Bei Raumtemperatur nimmt die Reibungszahl von ca. 0,85 bei $v = 0,1 \text{ m/s}$ auf ca. 0,65 bei $v = 3 \text{ m/s}$ ab. Bei 800 °C wurde kein Einfluss der Gleitgeschwindigkeit festgestellt. Die Reibungszahl liegt hier zwischen 0,8 und 0,7. Allerdings wurde hier auch ein Reibungsminimum mit $f < 0,5$ bei 250 °C beobachtet. Der Einfluss der Flächenpressung wurde mit $p_0 = 1\,484 \text{ MPa}$ und $p_0 = 1\,244 \text{ MPa}$ bei zwei verschiedenen Flächenpressungen untersucht. Mit abnehmender Flächenpressung verschiebt sich das Verschleißminimum zu höheren Gleitgeschwindigkeiten. Die Reibungszahl bleibt bei niedriger Flächenpressung bei einer Gleitgeschwindigkeit von 0,1 m/s mit $f = 1,09$ hoch. Dabei liegt die Reibungszahl bei hoher Flächenpressung mit 0,7 vergleichsweise niedrig. Der Einfluss des Gleitweges wurde im Bereich von 2 000 m bis 97 567

m untersucht. Mit zunehmendem Gleitweg wurde eine Zunahme der Reibungszahl und ein Abnahme des Gesamtverschleißkoeffizienten beobachtet. Dabei wurden nach einem Gleitweg von 97 567 m und einer Gleitgeschwindigkeit von 3,9 m/s eine Reibungszahl von 1,1 und ein Gesamtverschleißkoeffizient von $3,57 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{Nm}$ ermittelt. Die Zusammensetzung S50 wurde nach unterschiedlicher Voroxidationsdauer unter Gleitverschleißbedingungen bei 800 °C untersucht. Die erzielten Ergebnisse zeigen im Vergleich zu nichtvoroxidierten Experimenten bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten eine Abnahme des Verschleißes, während bei hohen Gleitgeschwindigkeiten der Verschleiß wieder ansteigt. Die Reibungszahl bleibt mit $0,6 \leq f \leq 0,78$ auch bei höherer Gleitgeschwindigkeit nach einer Voroxidationsdauer von 16 Stunden vergleichsweise niedrig. Da nach Voroxidation ein SSiC/Oxid-Kontakt vorherrscht und die Rutil-Menge nach 16 Stunden 50 vol. % beträgt, wird das tribologische Verhalten entscheidend vom Rutil beeinflusst.

Die Paarung SSiC/S50 zeigt bei Raumtemperatur mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit von 0,1 m/s auf 3 m/s eine leichte Zunahme der Reibungszahl von ca. 0,7 auf 0,8. Bei 800 °C bleibt die Reibungszahl bei 0,1 m/s auf dem gleichen Niveau wie bei Raumtemperatur. Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit durchläuft sie jedoch mit ca. 1,0 ein Maximum bei 2 m/s und nimmt bei weiterer Zunahme der Gleitgeschwindigkeit wieder auf ca. 0,7 ab. Bei 800 °C Die Gleitpaarung SSiC/S50 bildet bei Umgebungstemperaturen von 800 °C und einer Gleitgeschwindigkeit von $2 \text{ m/s} \leq v \leq 4 \text{ m/s}$ eine Oxidschicht auf der Oberfläche beider Probekörper. Dabei reichen die Menge und die Plastizität an Oxidationsprodukten aus, um einen kontinuierlichen, stabilen Oxidfilm zu bilden. Die in situ entstandene Oxidschicht trennt die stationäre SSiC-Triboscheibe von der rotierenden S50-Triboscheibe. In dieser Phase herrscht ein Oxid/Oxid-Kontakt in der Grenzfläche, der den weiteren Verlauf des Versuches sowie die tribologischen Eigenschaften bestimmt. Bei weiterem Versuchsverlauf findet in der tribologischen Grenzfläche die Scherung innerhalb der Oxidschicht statt. Die Oxidschicht lässt sich nach Analyseergebnissen in zwei Zonen aufteilen. Die Zone 1 besteht aus einer amorphen Si-B-Ti-C-O-Matrix mit eingebetteten Kristalliten aus $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, TiO_2 und SiO_2 . Die Zone 2 besteht nur aus der amorphen Schicht, die unmittelbar die nichtoxidische Keramikoberfläche bedeckt. TEM-Analysen zeigen, dass die amorphe Schicht aus Si-B-O mit geringen Mengen an C und Ti besteht. AES-Analysen der Oxidschicht bestätigen ab einer Tiefe von ca. 600 nm in der Zone 2 eine Zunahme der C- und Si-Menge. Die Existenz bzw. der Bestand des Kohlenstoffes in der amorphen Schicht besitzt eine Schlüsselrolle für das adhäsive Haften der Oxidschicht auf der nichtoxidischen Keramikoberfläche. Der Kohlenstoff stabilisiert den ausschließlich amorphen Zustand unmittelbar an der Keramik/Oxid-Grenze, in dem durch die Oxidation von Kohlenstoff an der amorph/partiell-kristallin-Grenze immer wieder unter anderem CO-Gasmoleküle gebildet werden, das wiederum reduzierende Bedingungen direkt über der amorphen Schicht bildet. Als Reduktionskraft innerhalb der Oxidschicht können auch die Oxidation des nichtoxidischen Grundmaterials sowie die Koordinationszahl von Bor bzw. die Menge an $[\text{BO}_3]$ -/ $[\text{BO}_4]$ -Einheiten gezählt werden. Die reduzierende Umgebung sowie die Abnahme der zur Verfügung stehender Sauerstoffmenge mit zunehmender Oxidschichtdicke machen die Bildung von den sog. Magnéli-Phasen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ auch bei hohen Temperaturen möglich.

Tribooxidation wurde im gesamten untersuchten Temperaturbereich beobachtet. Das tribologische Verhalten des S50-Partikelverbundwerkstoffes bei hohen Temperaturen wird durch die im Laufe des Versuches in situ entstandene Oxidschicht dominiert. Die Reibungszahl liegt unabhängig von der Temperatur und Gleitgeschwindigkeit mit um $0,8 \pm 0,2$ hoch, während der Verschleiß nach Bildung der kontinuierlichen Oxidfilm bei 800 °C und $2 \text{ m/s} \leq v \leq 4 \text{ m/s}$ niedrig bleibt. Durch das Vorhandensein von Kohlenstoff bleibt die Zone 2 amorph und haftet auf dem nichtoxidischen Grundmaterial. Dabei erwies sich die kontinuierlich ausgebildete anhaftende Oxidschicht als verschleißresistent.

6 Literaturverzeichnis

- ACC54 O. E. Accountius, H. H. Sisler, S. Shevlin et al.
 "Oxidation resistances of ternary mixtures of the carbides of titanium, silicon and boron"
 Journal of the American Ceramic Society 37 (1954) 173-177
- AFA97 V. V. Afanasev, M. Bassler, G. Pensel et al.
 "Intrinsic SiC/SiO₂ interface states"
 Physica Status Solidi (a) 162 (1997) 321-337
- AFI99 A. Afir, M. Achour, N. Saoula
 "X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum"
 Journal of Alloys and Compounds 288 (1999) 124-140
- AJA93 O. O. Ajayi, A. Erdemir, R. H. Lee et al.
 "Sliding wear of silicon carbide-titanium boride ceramix-matrix composite"
 Journal of the American Ceramic Society 76 [2] 511-17 (1993)
- ALR92 J. K. Al-Robayie
 "SiC-TiC und SiC-TiB₂ Verbundwerkstoffe -Herstellung und Eigenschaften-"
 Dissertation, FB Werkstoffwissenschaften der TU Berlin (1992)
- AND94 P. Anderson, A. Blomberg
 "Instability in the tribochemical wear of silicon carbide in unlubricated sliding contacts"
 Wear 174 (1994) 1-7
- ASK96 D. R. Askeland
 "Materialwissenschaften"
 Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg-Berlin-Oxford (1996)
- ATK02 A. B. Atkarskaya, V. I. Kiyan
 "The redox potential of borosilicate glasses"
 Glass and Ceramics 59 [3-4] (2002) 119-122
- ATK96 P. W. Atkins
 "Physikalische Chemie"
 2. Auflage, VCH Verlag, Weinheim (1996)
- AUN02 M. T. H. Aung, J. Szmidt
 "The study of thermal oxidation on SiC surface"
 Journal of Wide Bandgap Materials 9 [4] (2002) 313-318
- AUT56 Autorengruppe
 "Phase diagrams for ceramists, Part I-VI"
 American Ceramic Society Columbus/Ohio (1956)
- BAD98 J. Badro, P. Gillet, J.-L. Barrat
 "Melting and pressure-induced amorphization of quartz"
 Europhysics Letters 42 [6] (1998) 643-648
- BAL00 M. Balat, R. Berjoan
 "Oxidation of sintered silicon carbide under microwave-induced CO₂ plasma at high temperature: active-passive transition"
 Applied Surface Science 161 (2000) 434-442

- BAL96 M. J. H. Balat
"Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air"
Journal of the European Ceramic Society 16 (1996) 55-62
- BAL98 M. Balat, R. Berjoan, G. Pichelin et al.
"High-temperature oxidation of sintered silicon carbide under pure CO₂ at low pressure: active-passive transition"
Applied Surface Science 133 (1998) 115-123
- BAR75 D. J. Barnes, B. D. Powell
"The friction and fragmentation of some refractory solids: the role of protective surface films"
Wear 32 (1975) 195-202
- BAR93 I. Barin
"Thermochemical data of pure substances" Part I
2nd Edition VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993) I-43 - I-44
- BEG89 G. M. Begun, C. E. Bamberger
"Raman spectroscopic observation of laser induced oxidation of transition-metal borides, carbides, and nitrides"
Applied Spectroscopy 43 (1989) 134-138
- BEI95 W. Beitz, K.-H. Küttner
"Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau"
Springer Verlag (1995)
- BEL02 A. Bellucci, D. Di Pascasio, D. Gozzi et al.
"Structural characterisation of TiO₂ films obtained by high temperature oxidation of TiC single crystals"
Thin Solid Films 405 (2002) 1-10
- BER02 M. Berger, S. Hogmark
"Tribological properties of selectef PVD coatings when slid against ductile materials"
Wear 252 (2002) 557-565
- BER63 J. Berkowitz-Mattuck
"Kinetics of Oxidation of Refractory Metals and Alloys at 1000 –2000 °C"
Tech. Rept. No. ASD-TDR-62-203, Part II. Contract No. AF 33(616)-6154.
Aeronautical Systems Division, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, March 1963
- BER92 L.- M. Berger
"Titanium carbide synthesis from titanium dioxide and carbon black"
Journal of Hard Materials 3 [1] (1992) 3-15
- BER99 L.- M. Berger, W. Gruner, E. Langholf et al.
"On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO₂ and ZrO₂"
International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 17 (1999) 235-243
- BER96 Y. Berthier
"Maurice Godet's third body"
in "The third body concept: interpretation of tribological phenomena"
Eds. D. Dowsen, C. M. Taylor, T. H. C. Childs et al., Elsevier, Amsterdam (1996) 21-30

- BLA91 P. J. Blau
"Running-in: Art or Engineering?"
Journal of Materials Engineering 13 (1991) 47-53
- BLA99 C. Blanc, F. Thevenot, D. Treheux
"Wear Resistance of α -SiC-TiB₂ Composites Prepared by Reactive Sintering"
Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 571-579
- BOC89 P. Boch, F. Platon, G. Kapelski
"Effect of Temperature and Environment on Wear and Friction of Al₂O₃ and SiC Ceramics"
Eds. K. Holmberg, P. Nieminen, Espoo, Helsinki "Eurotrip '89, 5th Int. Congr. Tribology", Vol. 3 (1989) 114-119
- BOC98 A. R. Boccacini
"On the viscosity of glass composites containing rigid inclusions"
Materials Letters 34 (1998) 285-289
- BOE97 W. D. G. Böcker
"Silicon carbide: from Acheson's invention to new industrial products"
Ceramic Forum International Berichte DKG 74 [5] (1997) 244-251
- BON90 L. A. Bonney, R. F. Cooper
"Reaction-layer interfaces in SiC-fiber-reinforced glass-ceramic: a high-resolution scanning transmission electron microscopy analysis"
Journal of the American Ceramic Society 73 [10] (1990) 2916-2921
- BOW54 F. P. Bowden, D. Tabor
"The friction and lubrication of solids"
Oxford, Clarendon (1954)
- BRA64 E. R. Braithwaite
"Solid Lubricants and Surfaces"
Pergamon Press, Oxford (1964)
- BUC74 D. H. Buckley
"Friction and wear behavior of glasses and ceramics"
Materials Science Research 7 (1974) 101-123
- BUC81 D. H. Buckley
"Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication"
Elsevier, Amsterdam (1981)
- BUE01 R. Bürgel
"Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik"
Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (2001)
- BUN98 K. Bundschuh, M. Schüze, C. Müller et al.
"Selection of Materials for Use at temperatures above 1500 °C in oxidizing atmospheres"
Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 2389-2391
- CAM68 W. E. Campbell "Types of Lubricants"
in "Standard handbook of lubrication engineering"
Eds.: J. J. O'Connor, J. Boyd, E. A. Avallone; Chapter 11
McGraw-Hill, New York (1968)

- CEN01 European Prestandard CEN/TC 184 N 454 "Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 7: Determination of hardness and Young's modulus by instrumented indentation testing" (2001)
- CHA92 J. Chastain
"Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy"
Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division
Eden Prairie, Minnesota (1992)
- CHE01 M. Chen, K. Kato, K. Adachi
"The difference in running-in period and friction coefficient between self-mated Si₃N₄ and SiC under water lubrication"
Tribology Letters 11 [1] (2001) 23-28
- CHE78 J. L. Chermant, A. Deschanvres, F. Osterstock
"Toughness and Fractography of TiC and WC"
Fracture of Ceramics 4 (1978) 891-901
- CHR97 K. Christiansen, S. Christiansen, M. Albrecht et al.
"Anisotropic oxidation of silicon carbide"
Diamond and related Materials 6 (1997) 1467-1471
- CHR99 K. Christiansen, M. Bassler, T. Dalibor et al.
"Oxidation of 6H silicon carbide in carbon containing atmosphere"
Materials Science and Engineering B61-62 (1999) 485-489
- CON00 C. P. Constable, J. Yarwood, P. Hovsepian et al.
"Structural determination of wear debris generated from sliding wear tests on ceramic coatings using Raman microscopy"
Journal of Vacuum Science Technology A 18 (2000) 1681-1689
- COS81 J. A. Costello, R. E. Tressler
"Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α -SiC"
Journal of the American Ceramic Society 64 [6] (1981) 327-331
- CZA75 A. W. Czanderna
"Methods of Surface Analysis"
Elsevier, Amsterdam (1975)
- CZI78 H. Czichos
"Tribology - a system approach to the science and technology of friction, lubrication and wear"
Elsevier, Amsterdam (1978)
- CZI92 H. Czichos, K.-H. Habig
"Tribologie Handbuch (Reibung und Verschleiß)"
Vieweg Verlag, Braunschweig (1992)
- DAV96 T. J. Davies, A. A. Ogwu
"The mechanical properties and wear behaviour of a TiC-TiB₂ composite"
Europ. Conf. On Advances in Hard Materials, EPMA
Stockholm, Sweden (1996) 279-312
- DAW75 W. Dawihl, G. Altmeyer
"Grundlagen des Verschleisses Hochharter Werkstoffe "
Wear 32 [3] (1975) 291-308

- DEG82 A. W. J. de Gee
"Adhäsionsverhalten von Werkstoffen und Maßnahmen zur Verhinderung des
"Fressens" von Bewegungselementen" in "Reibung und Verschleiß von Werk-
stoffen, Bauteilen und Konstruktionen" Ed.: H. Czichos
Expert Verlag, Grafenau (1982)
- DEL87 C. DellaCorte
"Experimental evaluation of chromiumcarbide -based solid lubricant coatings for
use to 760 °C"
NASA CR-180808 (1987)
- DEL93 C. DellaCorte, D. L. Deadmore
NASA Technical Memorandum 105959, April 1993
- DEM91 F. de Mestral, F. Thevenot
"Ceramic composites: TiB₂-TiC-SiC, Part I: Properties and microstructures in the
ternary system"
Journal of Materials Science 26 (1991) 5547-5560
- DOA88 L. N. Doan
"Gefügeverstärkung von SiC- Keramiken"
Doktorarbeit, Fakultät der Chemie der Universität Stuttgart, Max-Planck-Institut
für Metallforschung Stuttgart (1988)
- DOE01 I. Dörfel, M. Woydt
"TEM investigations of wear scars of Magnéli phases"
Abstracts, Papers, Posters 2nd World Tribology Congress, 3-7. Sep. 2001
(Veröffentlicht auf CD)
- DON95 X. Dong, S. Jahanmir, L. K. Ives
"Wear transition diagram for silicon carbide"
Tribology International 28 [8] (1995) 559-572
- DOR85 A. Dorinson, K. C. Ludema
"Mechanics and Chemistry in Lubrication"
Elsevier, Amsterdam (1985)
- DOW79 D. Dowsen
"History of Tribology"
Longman, London (1979)
- EBI73 R. Ebi
"Hochtemperaturoxidation von SiC und Si₃N₄ in technischer Ofenatmosphäre"
Dissertation, Universität Karlsruhe (1973)
- ERD00/I A. Erdemir
"A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides"
Tribology Letters 8 (2000) 97-102
- ERD00/II A. Erdemir
"Solid lubricants and self-lubricating films"
Modern Tribology Handbook, Vol. 2, Ed.: B. Bhushan
CRC Press, Boca Raton, London (2000) 787-825
- ERD90 A. Erdemir, G. R. Fenske, R. A. Erck
"Study of the formation and self-lubrication mechanisms of boric acid films"
Surface and Coatings Technology 43/44 (1990) 588-596

- ERD97 A. Erdemir, M. Halter, G. R. Fenske
"Preparation of ultralow-friction surface films on vanadium diboride"
Wear 205 (1997) 236-239
- ERV58 G. Ervin
"Oxidation behaviour of silicon carbide"
Journal of the American Ceramic Society 41 (1958) 347-351
- FIS85 T. E. Fischer, H. Tomizawa
"Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride"
Wear 105 (1985) 29-36
- GAR00/I M. N. Gardos
"Magneli Phases of Anion-Deficient Rutile as Lubricious Oxides, Part I: Tribological Behavior of Single-crystal and Polycrystalline Rutile ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)"
Tribology Letters 8 (2000) 65-78
- GAR00/II M. N. Gardos
"Magneli Phases of Anion-Deficient Rutile as Lubricious Oxides, Part II: Tribological Behavior of Cu-doped Polycrystalline Rutile ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)"
Tribology Letters 8 (2000) 79-96
- GAR88 M. N. Gardos
"The effect of anion vacancies on the tribological properties of rutile (TiO_{2-x})"
Tribology Transactions 31 [4] (1988) 427-436
- GAR89 M. N. Gardos
"The tribooxidative behavior of rutile-forming substrates", in "Symp. Proc. Of New Materials Approaches to Tribology: Theory and Applications"
Eds.: L. E. Pope, L. L. Fehrenbacher, W. O. Winer; MRS (Materials Research Soc.), Vol. 140
MRS, Pennsylvania (1989) 325-338
- GAR90 M. N. Gardos, H.-S. Hong, W. O. Winer
"The effect of anion Vacancies on the Tribological Properties of Rutile (TiO_{2-x}), Part II: experimental evidence"
Tribology Transactions 33 [2] (1990) 209-220
- GIE87 M. Gienau, M. Woydt, K.-H. Habig
"Hochtemperaturtribometer für Reibungs- und Verschleißprüfungen bis 1000 °C"
Materialprüfung 29 [7/8] (1987) 197-199
- GOD74 M. Godet
"Surface and shape effects in the measurement of friction forces"
Wear 28 (1974) 115-124
- GOD80 M. Godet, D. Play, D. Berthe
"An attempt to provide a uniform theory of tribology through load-carrying capacity, transport and continuum mechanics"
Journal of Lubrication Technology 102 (1980) 153-164
- GOD84 M. Godet
"The third-body approach: a mechanical view of wear"
Wear 100 (1984) 437-452

- GOD90 M. Godet
"Third-bodies in Tribology"
Wear 136 (1990) 29-45
- GOT02 T. Goto, H. Homma, T. Hirai
"Effect of oxygen partial pressure on the high-temperature oxidation of CVD SiC"
Corrosion Science 44 (2002) 359-370
- GOZ97 D. Gozzi, G. Guzzardi, M. Montozzi, P. L. Cignini
"Kinetics of high temperature oxidation of refractory carbides"
Solid State Ionics 101-103 (1997) 1243-1250
- GOZ99 D. Gozzi, M. Montozzi, P. L. Cignini
"Apparent oxygen solubility in refractory carbides"
Solid State Ionics 123 (1999) 1-10
- GRE95 J. Greim, M. Fundus
"Tribologisch optimiertes SSiC"
delta P Das moderne Pumpenmagazin (Juni 1995) 54-57
- GUL72 E. A. Gulbransen, S. A. Jansson
"The high-temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and silicon carbide"
Oxidation of Metals 4 [3] (1972) 181-201
- HAB80 K.-H. Habig
"Verschleiß und Härte von Werkstoffen"
Carl Hanser Verlag, München (1980)
- HAB88 K.-H. Habig, M. Woydt
"Tribologisches Hochtemperaturverhalten keramischer Werkstoffe unter Festkörperreibungsbedingungen"
VDI Brichte Nr. 670 (1988) 683-697
- HAB89 K.-H. Habig
"Tribologisches Verhalten von Ingenieur-Keramik"
Ingenieur-Werkstoffe 1 [11/12] (1989) 78-83
- HAB90 K.-H. Habig
"Friction and wear of sliding couples coated with TiC, TiN or TiB₂"
Surface and Coatings Technology, 42 (1990) 133-147
- HAB95 K.-H. Habig
"Possibilities and limits of wear protection through advanced ceramics", in "Advanced ceramics for structural and tribological applications"
Eds. H. M. Hawthorne, T. Troczynski, Canadian Inst. Of Mining, Metallurgy and Petroleum, Canada (1995) 389-400
- HAB04 K.-H. Habig
Persönliche Diskussion Frühjahr 2004
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
- HAE96 A. Hähnel, E. Pippel, R. Schneider et al.
"Formation and structure of reaction layers in SiC/glass and SiC/SiC composites"
Composites Part A 27A (1996) 685-690

- HAN89 H. Hantsche
"Comparison of basic principles of the surface specific analytical methods
AES/SAM, ESCA(XP), SIMS and ISS with x-ray microanalysis"
Scanning (FACM, Inc., Mahwah, NJ) 11 [6] (1989) 257-280
- HAR97 C. I. Harris, V. V. Afanasev
"SiO₂ as an insulator for SiC Devices"
Microelectronic Engineering 36 (1997) 167-174
- HAS88 Y. T. Hasegawa, K. Hirota
"Studies on the oxidation behavior of sintered silicon carbide ceramics"
Ceramica (Sao Paulo) 34 (226) (1988) 172-176
- HAS95 N. A. Hassine, J. G. P. Binner, T. E. Cross
"Synthesis of refractory metal carbide powders via microwave carbothermal
reduction"
International Journal of Refractory Metals&Hard Materials 13 (1995) 353-358
- HAY83 P.C.S. Haylief
"Electrode material, electrode and electrochemical cell"
US Patent 4422917, 27th Dec. 1983
- HED95 C. L. Hedberg
"Handbook of Auger Electron Spectroscopy"
Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota (1995)
- HEM88 R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao et al.
"Pressure-induced amorphization of crystalline silica"
Nature 334 (1988) 52-54
- HEU90 A. H. Heuer, V. L. K. Lou
"Volatility diagrams for silica, silicon nitride, and silicon carbide and their appli-
cation to high-temperature decomposition and oxidation"
Journal of the American Ceramic Society 73 [10] (1990) 2785-2803
- HIL86 W. B. Hillig
"Prospects for ultra-high temperature ceramic composites"
Materials Science Research 20, Eds.: R. E. Tressler et al.
Plenum Press, New York (1986)
- HOF88 S. Hofmann
"Physikalische Analytik"
Hrsg.: S. Steeb
Expert Verlag, Böblingen (1988)
- HOK91 K. Hokkirigawa
"Wear mode map of ceramics"
Wear 151 (1991) 219-228
- HOL87 H. Holleck, H. Leiste, W. Schneider
"Significance of Phase Boundaries in Wear Resistant TiC/TiB₂ Materials"
High Tech Ceramics, Ed. P. Vincenzini
Elsevier, Amsterdam (1987) 2609-2622

- HOR83 E. Hornbogen, K. Schäfer
"Reibung und Verschleiß thermoplastischer Kunststoffe", in "Reibung und Verschleiß"
Ed. K.-H. Zum Gahr
Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel (1983) 203-244
- HOR94 B. Hornez, H.-J. Michel, J. Halbritter
"ARXPS studies of SiO₂-SiC interface and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001-) surfaces"
Journal of Materials Research 9 [12] (1994) 3088-3094
- HSU94 S. M. Hsu, M. C. Shen, T. N. Ying et al.
"Tribology of Silicon-based Ceramics"
Ceramic Transactions 42 (1994) 189-205
- HSU96 S. M. Hsu, M. C. Shen
"Ceramic wear maps"
Wear 200 (1996) 154-175
- HUA01 F. Huang, J. A. Barnard, M. L. Weaver
"Ultrathin TiB₂ protective films"
Journal of Materials Research 16 [4] (2001) 945-954
- HUA02 F. Huang, W. J. Liu, J. F. Sullivan et al.
"Room-temperature oxidation of ultrathin TiB₂ films"
Journal of Materials Research 17 [4] (2002) 805-813
- ING01 G. M. Ingo, C. Riccucci, G. Bultrini et al.
"Thermal and microchemical characterisation of sol-gel SiO₂, TiO₂ and xSiO₂-(1-x) TiO₂ ceramic materials"
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 66 (2001) 37-46
- JEA99 J.-H. Jean, S. C. Lin
"Effects of borosilicate glass on densification and properties of borosilicate glass+TiO₂ ceramics"
Journal of Materials Research 14 [4] (1999) 1359-1363
- KAT89 R. N. Katz
"Opportunities and prospects for the application of structural ceramics", in "Structural Ceramics"
Ed.: J. B. Wachtmann
Academic Press, Boston (1989) 1-26
- KEL67 A. Kelly, D. J. Rowcliffe
"Deformation of Polycrystalline Transition Metal Carbide"
Journal of the American Ceramic Society 50 [5] (1967) 253-256
- KIE59 R. Kiessling
Powder Metallurgy 3 (1959) 177-180
- KIE63 R. Kieffer, F. Benesovsky
"Hartstoffe"
Springer Verlag, Wien (1963)
- KIL75 V. S. Kilin et al.
"Oxidation resistance of carbon fibers with protective coatings"
Poroshkovaya Metallurgiya 2 (1975) 44-47

- KIN98 T. Kingetsu, M. Takehara, T. Tarii et al.
"Correlation between the oxidation behavior and the microstructure of SiC coatings deposited on graphite substrates via chemical vapor deposition"
Thin Solid Films 315 (1998) 139-143
- KLA85 D. Klaffke
"Fretting wear of ceramic-steel: the importance of wear ranking criteria"
Wear 104 (1985) 337-343
- KLA87/I D. Klaffke
"Reibung von Paarungen "Keramik/Keramik und "Keramik/Metall"
VDI-Berichte Nr. 600.3 (1987) 105-120
- KLA87/II D. Klaffke, K.-H. Habig
"Fretting wear tests of silicon carbide"
Wear 1 (1987) 361-370
- KLA95 D. Klaffke
"On the influence of test parameters on friction and wear of ceramics in oscillating sliding contacts"
Tribotest Journal 1-4 [1] (1995) 311-320
- KLE90 W. Kleber
"Einführung in die Kristallographie"
Verlag Technik, Berlin (1990)
- KLO99 H. Kloß, A. Skopp, M. Woydt
"Calculation of flash temperature with the equations of Ms. Prof. D. Kuhlmann-Wilsdorf and compilation of collected material properties"
ABRATIP Brite-Euram 95-2132, Contract BRPR CT 96-0187
Working Package 4 (1999)
- KNO95 H. Knoch, M. Fundus
"Sintered silicon carbide for slide bearings and seal rings"
Sealing Technology 17 (1995) 6-14
- KOC97 R. Koc, J. S. Folmer
"Carbothermal synthesis of titanium carbide using ultrafine titania powders"
Journal of Materials Science 32 (1997) 3101-3111
- KOC98 R. Koc
"Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium carbide from ultrafine titania/carbon mixture"
Journal of Materials Science Letters 33 (1998) 1049-1055
- KOE67 R. D. Koester, D. P. Moak
"Hot Hardness of Selected Boride, Oxides, and Carbides to 1900 °C"
Journal of the American Ceramic Society 50 [6] (1967) 290-296
- KOH01 Y.-H. Koh, S.-Y. Lee, H.-E. Kim
"Oxidation behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures"
Journal of the American Ceramic Society 84 [1] (2001) 239-241
- KRA38 F. C. Kracek, G. W. Morey, H. E. Merwin
"The system, water-boron oxide"
American Journal of Science 35 A (1938) 143-171

- KRI90 J. Kriegesmann
"Technische Keramik Handbuch" 2. Ausgabe
Vulkan- Verlag, Essen (1990)
- KUH87 D. Kuhlmann-Wilsdorf
"Temperatures at interfacial contact spots: de-pendence on velocity and on role reversal of two materials in sliding contact"
Journal of Tribology 109 (1987) 321- 329
- KUH87/II D. Kuhlmann-Wilsdorf
"Demystifying flash tempratures, I. Analytical expressions based on a simple model"
Materials Science Engineering 93 (1987) 107-117
- KUH87/III D. Kuhlmann-Wilsdorf
"Demystifying flash tempratures, II. First-order approximations for plastic contact spots"
Materials Science Engineering 93 (1987) 119-133
- KUL96 A. Kulpa, T. Troczynski
"Oxidation of TiB₂ Powders below 900 °C"
Journal of the American Ceramic Society 79 [2] (1996) 518-20
- KUS02 F. Kustas, B. Mishra, J. Zhou
"Fabrication and characterization of TiB₂/TiC and tungsten co-sputtered wear coatings"
Surface and Coatings Technology 153 (2002) 25-30
- LAN92 J. K. Lancaster, Y. A. -H. Mashal, A. G. Atkins
"The role of water in the wear of ceramics"
Journal of Physics D: Applied Physics 25 [1A] (1992) A205-A211
- LAV81 V. A. Lavrenko, S. Jonas, R. Pampuch
"Petrographic and X-ray identification of phases formed by oxidation of silicon carbide"
Ceramics International 7 [2] (1981) 75-76
- LEE01 D. B. Lee, Y. C. Lee, D. J. Kim
"The oxidation of TiB₂ ceramics containing Cr and Fe"
Oxidation of Metals 56 [1/2] (2001) 177-189
- LEF00 P. Lefort, A. Maitre, P. Tristant
"Influence of the grain size on the reactivity of TiO₂/C mixtures"
Journal of Alloys and Compounds 302 (2000) 287-298
- LI02 Y.-L. Li, T. Ishigaki
"Synthesis and structural chracterization of titanium oxides and composites by thermal plasma oxidation of titanium carbide"
Thin Solid Films 407 (2002) 79-85
- LI98 J. F. Li, J. Q. Huang, S. H. Tan
"Tribological properties of silicon carbide under water-lubricated sliding"
Wear 218 (1998) 167-171
- LIA01 Y. Liang, S. P. Dutta
"Application trend in advanced ceramic technologies"
Technovation 21 (2001) 61-65

- LIU97 D.-M. Liu
"Oxidation of Polycrystalline α -Silicon Carbide Ceramic"
Ceramics International 23 (1997) 425-436
- LUC98 G. Lucovsky, H. Niimi, A. Götz et al.
"Differences between silicon oxycarbide regions at SiC-SiO₂ prepared by plasma-assisted oxidation and thermal oxidations"
Applied Surface Science 123/124 (1998) 435-439
- LUT91 K. L. Luthra
"Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride"
Journal of the American Ceramic Society 74 [5] (1991) 1095-1103
- MA99 X. Ma, W. N. Unertl, A. Erdemir
"The boron oxide-boric acid system: nanoscale mechanical and wear properties"
Journal of Materials Research. 14 [8] (1999) 3455-3466
- MAG59 A. Magneli, S. Anderson, S. Westmann et al.
"Studies on the crystal chemistry of titanium, vanadium and molybdenum oxides at elevated temperatures"
Final technical Report 1, DA-91-591-EUC-935 Stockholms Universitet, Dep. Of Inorganic Chemistry, Stockholm, Sweden (1959)
- MAK01 A. Makhtari, V. Raineri, F. La Via et al.
"Oxidation of ion implanted silicon carbide"
Materials Science in Semiconductor Processing 4 (2001) 345-349
- MAN99 P. L. Mangonon
"The principles of materials selection for engineering design"
Prentice Hall, New Jersey (1999)
- MAR90 J. M. Martin, T. L. Mogne, M. N. Gardos
"Friction of alpha silicon carbide under oxygen partial pressure: high resolution analysis of interface films"
Proc. of the Japan Int. Tribology Conf., Nagoya (1990) 1407-1412
- MAT03 Online Datenbank "www.matweb.com"
- MAT93 S. Matthes
"Mineralogie"
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1993)
- MCD59 N. F. Mc Donald, C. E. Ransley
"The oxidation of hot-pressed titanium carbide and titanium boride in the temperature range 300-1000 °C"
Powder Metallurgy 3 (1959) 172-176
- MCM87 C. H. McMurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri et al.
"Microstructure and material properties of SiC-TiB₂ particulate composites"
American Ceramic Society Bulletin 66 [2] (1987) 325-329
- MIL96 B. Mills
"Recent developments in cutting tool materials"
Journal of Materials Processing Technology 56 (1996) 16-23

- MIY78 K. Miyoshi, D. H. Buckley
"Effect of oxygen and nitrogen interactions on friction of single-crystal silicon carbide"
NASA TP 1265 (1978)
- MOR60 B. L. Mordike
"The Frictional Properties of Carbides and Borides at High Temperatures"
Wear 3 (1960) 374-387
- MOS99 G. Mosel, T. Hübner, M. Nofz
"Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS, XANES) zur Nahordnungsstruktur von Ionen der Übergangselemente (Zn^{2+} , $Fe^{3+/2+}$, V^{5+} und Ti^{4+}) in Silicat- und Boratgläsern und dünnen Schichten"
BAM Forschungsbericht, Kennwort: Hu 491/2-2 (1999)
- MUE59 A. Münster
"Über die Oxydation metallischer Hartstoffe"
Zeitschrift für Elektrochemie 63 [7] (1959) 807- 819
- MUE86 L. Muehlhoff, W. J. Choyke, M. J. Bozack et al.
"Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC (0001) and SiC-(000-1)"
Journal of Applied Physics 60 (1986) 2842-2853
- MUN00 R. G. Munro
"Material Properties of Titanium Diboride"
Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 105 (2000) 709-720
- MUN97 R. G. Munro
"Materials properties of sintered alpha-SiC"
Journal of Physical and Chemical Reference Data 26 [5] (1997) 1195-1203
- MUR00 V. S. R. Murthy, G. S. Murty, G. Banuprakash, S. Das
"Rheological behaviour of borosilicate composites with metallic and non-metallic dispersions"
Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1717-1728
- MUR97 V. S. R. Murthy, D. Santanu, G. Banuprakash et al.
"Elevated temperatures flow behaviour of SiC-borosilicate composites"
Materials Science Forum 243/245 (1997) 243-245
- NEC90 A. Neckel
"Electronic structure of stoichiometric and non-stoichiometric titanium carbides and nitrides", in "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides"
Ed.: R. Freer
NATO ASI Series E: Applied Sciences -Vol. 185 (1982) 485-511
- NIK60 E. Nikolaïski
"Oxidation of Titanium Carbide"
Z. Phys. Chem. 24 [5,6] (1960) 405-417
- OEN97 C. Öneby, C. G. Pantano
"Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface"
Journal of Vacuum Science and Technology A15 (1997) 1597- 1602

- OES02 W. Österle, M. Griepentrog, D. Klaffke
"Microstructural characterization of wear particles formed during tribological stressing of TiC and Ti (C,N) coatings"
Tribology Letters 12 [4] (2002) 229-234
- OHS78 T. Ohsaka, F. Izumu, Y. Fujiki
"Raman spectrum of anatase, TiO₂"
Journal of Raman Spectroscopy 7 (1978) 321-324
- PAU68 L. Pauling
"Die Natur der chemischen Bindung"
Verlag Chemie, Weinheim (1968)
- PEL98 K. Pelissier, T. Chartier, J. M. Laurent
"Silicon carbide heating elements"
Ceramics International 24 (1998) 371-377
- PET58 M. B. Peterson
"Investigation of solid film lubricants and sliding contacts at temperatures above 1000 °F"
Report No. 58GL51, General Electric (1958)
- PET82 M. B. Peterson, S. B. Calabrese, B. Stupp
"Lubrication with naturally occurring double oxide films"
Final Report, Defence Advanced Research Projects Agency (ARPA) 4477, USA (1982)
- PIE95 T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent et al.
"Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers"
Carbon 33 [4] (1995) 455-467
- PLA77 D. Play, M. Godet
"Coexistence of different wear mechanisms in a simple contact"
Wear 42 (1977) 197-198
- POR67 S. P. S. Porto, P. A. Fleury, T. C. Damen
"Raman spectra of TiO₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂"
Physical Review 154 (1967) 522-526
- POW91 J. M. Powers, G. A. Somorjai
"The surface oxidation of alpha-silicon carbide by O₂ from 300 to 1373 K"
Surface Science 244 (1991) 39-50
- PRI00 A. I. Priven
"Calculation of the viscosity of glass-forming melts: V. binary borate systems"
Glass Physics and Chemistry 26 [6] (2000) 541-558
- QUI62 T. F. J. Quinn
"Role of oxidation in the mild wear of steel"
British Journal of Applied Physics 13 (1962) 33-37
- QUI71 T. F. J. Quinn
"Oxidational Wear"
Wear 18 (1971) 413-419
- QUI80 T. F. J. Quinn, D. M. Rowson, J. L. Sullivan
"Application of the oxidational theory of mild wear to the sliding wear of low alloy steel"
Wear 65 (1980) 1-20

- RAB61 E. Rabinowicz, M. Imai
"Friction and wear at elevated temperatures"
WADC Technical Report 59-603, Part II, (1961)
- RAB93 T. Rabe, R. Wäsche
"Gasdrucksintern von SiC-TiC-Keramik "
Tagungsband der DKG- Tagung, Weimar (1993) 266-268
- RAD01 C. Radtke, I. J. R. Baumvol, J. Morais et al.
"Initial stages of SiC oxidation investigated by ion scattering and angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopies"
Applied Physics Letters 78 [23] (2001) 3601-3603
- RAD02 C. Radtke, R. V. Brandao, R. P. Pezzi et al.
"Characterization of SiC thermal oxidation"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190 (2002) 579- 582
- RAI92 W. Raith
"Festkörper"
Walter de Gruyter Verlag, Berlin New York (1992)
- RAY01 C. Raynaud
"Silica films on silicon carbide: a review of electrical properties and device applications"
Journal of Non-Crystalline Solids 280 (2001) 1-31
- REI72 M. Reichle, J. J. Nickl
"Untersuchungen über die Hochtemperaturoxidation von Titankarbid"
Journal of Less-Common Metals 27 (1972) 213-236
- RIC81 D. W. Richerson, W. D. Carruthers, L. J. Lindberg
"Contact stress and coefficient of friction effects on ceramic interfaces"
Materials Science Rex. 14 (1981) 661-676
- RIC85 R. W. Rice
"Micromechanics and microstructural aspects of ceramic wear"
Proc. Of the 9th annual conference on composites and advanced materials, 20-23 Jan., Cocoa Beach (1985) 940-956
- RIE00 G. Riedel
"Handbook of ceramic hard materials"
Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2000)
- RIU95 D.-H. Riu, R. Choi, H.-E. Kim et al.
"Oxidation behaviour and strength of B₄C-30 wt.% SiC composite materials"
Journal of Materials Science 30 (1995) 3897-3902
- RIV98 J. C. Riviere, S. Myhra
"Handbook of Surface and Interface Analysis"
Marcel Dekker, New York (1998)
- SAK71 S. Sakka, J. D. Mackenzie
Journal of Non-crystalline Solids 6 (1971) 145-
- SAK90 T. Sakamoto, T. Hashima, M. Abo et al.
"Change in friction and wear of Si₃N₄ and SiC with sliding speed and temperature"
Zagadnienia Eksploatacji Maszyn 25 [1] (1990) 71-79

- SAL83 H. Salmang, H. Scholze
"Keramik Teil 2: Keramische Werkstoffe"
Springer Verlag Berlin (1983)
- SAS89 S. Sasaki
"The effects of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride"
Wear 134 (1989) 185-200
- SAS92 S. Sasaki
"Effects of environment on friction and wear of ceramics"
Bulletin of Mechanical Engineering Laboratory No.: 58, Ibaraki, Japan (1992)
- SCH01 D. Schmeißer, D. R. Batchelor, R. P. Mikalo et al.
"Oxide growth on SiC (0001) surfaces"
Appl. Surf. Sci. 184 (2001) 340-345
- SCH79 J. Schlichting, J. Kriegesmann
"Oxidationsverhalten von heißgepresstem Siliciumcarbid"
Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 56 [3-4] (1979) 72-75
- SCH79/II J. Schlichting
"Siliciumcarbid: als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff, Oxidations und Korrosionsverhalten, II"
Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 56 [8] (1979) 256-261
- SEM95 A. P. Semenov
"Tribology at high temperatures"
Tribology International 28 [1] (1995) 45-50
- SEN93 T. Senda, Y. Yamamoto, Y. Ochi
"Friction and wear test of titanium boride ceramics at elevated temperatures"
Journal of the Ceramic Society of Japan 101 (1993) 461-465
- SEN96 T. Senda
"Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures"
Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition 104 (1996) 776-778
- SER96 M. Serratos, A. Bronson
"The Effect of oxygen partial pressure on the stability of Magneli phases in high temperature corrosive wear"
Wear 198 (1996) 267-270
- SHA65 R. D. Shannon, J. A. Pask
"Kinetics of the anatase-rutile transformation"
Journal of the American Ceramic Society 48 [8] (1965) 391-398
- SHI00 S. Shimada, F. Yunazar, S. Otani
"Oxidation of Hafnium Carbide and Titanium Carbide Single Crystals with the Formation of Carbon at High Temperatures and Low Oxygen Pressure"
Journal of the American Ceramic Society 83 [4] (2000) 721-728
- SHI01 S. Shimada
"Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon"
Solid State Ionics 141-142 (2001) 99-104

- SHI77 H. Shimura, Y. Tsuya
"Effect of atmosphere on the wear of some ceramics and cermets"
Proc. Int. Conf. On Wear of Materials, Eds.: W. A. Glaeser et al.
American Society of Mechanical Engineers, New York (1977)
- SIM99 L. Simon, L. Kubler, A. Ermolieff et al.
"Oxidation of 6H-SiC (0001)"
Microelectronic Engineering 48 (1999) 261-264
- SIN76/I S. C. Singhal
"Effect of water vapor on the oxidation of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide"
Journal of the American Ceramic Society 59 (1976) 81-82
- SIN76/II S. C. Singhal
"Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide"
Journal of Materials Science 11 (1976) 1246-1253
- SIN76/III S. C. Singhal
"Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide"
Ceramurgia International 2 [3] (1976) 123-130
- SIN96/I I. L. Singer, T. L. Mogne, C. Donnet et al.
"Friction behavior and wear analysis of SiC sliding against Mo in SO₂, O₂ and H₂S at gas pressures between 4 and 40 Pa"
Tribology Transactions 39 [4] (1996) 950-956
- SIN96/II I. L. Singer, T. L. Mogne, C. Donnet et al.
"In situ analysis of the tribochemical films formed by SiC sliding against Mo in partial pressure of SO₂, O₂, and H₂S gases"
Journal of Vacuum Science Technology A 14 [1] (1996) 38-45
- SKO91 A. Skopp, M. Woydt
"Chrakterisierung des tribologischen Verhaltens von keramischen Gleitpaarungen mit moderner Oberflächenanalytik"
Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 22 (1991) 289-300
- SKO92 A. Skopp., M. Woydt
"Ceramic-Ceramic composite materials with improved friction and wear properties"
Tribology International 25 [1] (1992) 61-70
- SKO93 A. Skopp, M. Woydt, K.-H. Habig et al.
„Friction and wear behaviour of C- and SiC-fibre-reinforced glass composites against ceramic materials“
Wear 169 (1993) 243-250
- SKO95 A. Skopp, M. Woydt
"Ceramic and ceramic composite materials with improved friction and wear properties"
Tribology Transactions. 38 [2] (1995) 233-242

- SLI85 H. E. Sliney
"Solid lubricant materials for high temperature- a review"
Tribology: The story of lubrication and wear, Eds: D. H. Buckley, W. R. Jones, H. E. Sliney et al.,
NASA TM 101430 (1985)
- SPI01 H. Spikes
"Tribology research in the twenty-first century"
Tribology International 34 (2001) 789-799
- STE67 R. W. Stewart, I. B. Cutler
"Effect of temperature and oxygen partial pressure on the oxidation of titanium carbide"
Journal of the American Ceramic Society 50 [4] (1967) 176-181
- STO01 O. C. Storz
"Herstellung und Charakterisierung plasmagespritzter Titansuboxide (Ti_nO_{2n-1}) als Beschichtungen für Zylinderlaufbahnen"
Dissertation, TU Berlin (2001)
- STO81 F. H. Stott, G. C. Wood
"The influence of oxides in high-temperature wear"
High Temperature Corrosion, Proc. NACE Int. Conf. 2.-6.3. (1981) 406-412
- STO94 Y. J. Stockmann, S. Ullmann-Papst, G. Kleist et al.
"Mechanische Eigenschaften von SiO_2 -Schichten auf $SiSiC$ "
"Korrosion und Verschleiß von keramischen Werkstoffen" Hrsgb: R. Telle, P. Quirnbach, DKG-Vortragstexte, Arbeitskreis "Korrosion keramischer Werkstoffe" Aachen (1994) 77-84
- TAK94/I J. Takadoum, Z. Zsiga, M. B. Rhouma et al.
"Correlation between friction coefficient and wear mechanism of SiC/SiC Systems"
Journal of Materials Science Letters 13 [7] (1994) 474-476
- TAK94/II J. Takadoum, Z. Zsiga, C. Roques-Carmes
"Wear mechanisms of silicon carbide: New Observations"
Wear 174 (1994) 239-242
- TAM93 A. Tampieri, A. Bellosi
"Oxidation of Monolithic TiB_2 and of $Al_2O_3-TiB_2$ Composite"
Journal of Materials Science 28 (1993) 649-653
- TEL94 R. Telle
"Boride and Carbide Ceramics"
"Materials Science and Technology", Vol.11, Vol.-Ed.: M. Swain
VCH Verlag, Weinheim (1994) p. 173-266
- TEN81 V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust et al.
"Structure Property Correlations for TiB_2 -Based Ceramics Densified Using Active Liquid Metals"
"Science of Hard Materials", Eds.: R. K. Viswanadham, D. J. Rowcliffe, J. Gurland, Plenum, New York (1981) 891-909
- ULL01 C. Ullner, A. Germark, H. Le Doussal et al.
"Hardness testing on advanced technical ceramics"
Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 439-451

- ULL02 C. Ullner, J. Beckmann, R. Morrell
"Instrumented indentation test for advanced technical ceramics"
Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1183-1189
- ULL98 C. Ullner
"EC - Project CERANORM SMT4-CT96-2078 Mechanical Testst for Advanced Technical Ceramics"
Final Report of the Work Package 4 - Hardness
(Task Leader: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)) (1998)
- VAT97 V. R. Vathulya, W. E. Wagner, F. C. Miller et al.
"Thin oxide growth on 6H-silicon carbide"
Microelectronic Engineering 36 (1997) 175-178
- VIC02 I. C. Vickridge, D. Tromson, I. Trimaille et al.
"Oxygen isotopic exchange occurring during dry thermal oxidation of 6H SiC"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190 (2002) 574-578
- VIR02 C. Virojanadara, L. I. Johansson
"Oxidation studies of 4H-SiC(0001) and (0001-)"
Surface Science 505 (2002) 358-366
- VON62 A. Von Hippel, J. Kalnajs, W. B. Westphal
"Protons, dipoles and charge carriers in rutile"
Journal of Physics and Chemistry of Solids 23 (1962) 779-799
- WAE89 R. Wäsche, K.-H. Habig
"Physikalisch-chemische Grundlagen der Feststoffschmierung-Literaturübersicht"
BAM Forschungsbericht 158, Wirtschaftsverlag (1989)
- WAE96 R. Wäsche, D. Klaffke
"Schwingungsverschleiß an keramischen Kompositwerkstoffen - eine vergleichende Untersuchung"
Proc. 10th Int. Colloquim "Tribology-Solving Friction and Wear Problems" Tech. Akadem. Esslingen, Herg. W. J. Bartz, Jan. 9-11th 1996, 2371-2380
- WAE96/II R. Wäsche, D. Klaffke
"Reibungs- und Verschleißverhalten bei ungeschmierten Gleitbewegungen von SiC gegen SiC, SiC-TiC und SiC-TiC-TiB₂"
Tagungsband Symp. "Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde" Ed. G. Ziegler, DGM Informationsgesellschaft, Bayreuth (1996) 333-336
- WAE98/I R. Wäsche, T. Rabe
"SiC-TiC ceramic particulate composites –Part1: Gas Pressure sintering and mechanical properties"
Ceramic Transactions 99 (1998) 537-549
- WAE98/II R. Wäsche und D. Klaffke
"In-situ Formation of Tribologically Effective Oxide Interfaces in SiC-based Ceramics during Dry Oscillating Sliding"
Tribology Letters 5 (1998) 173-190
- WAE98/III R. Wäsche, T. Rabe, D. Klaffke
"SiC-TiC Ceramic Particulate Composites - Part II: Tribological Characterisation in dry Sliding against SiC and Steel"
Ceramic Transactions 99 (1998) 551-561

- WAE99 R. Wäsche, D. Klaffke
"High Temperature Tribological Behaviour of Particulate Composites in the System SiC-TiC-TiB₂ during Dry Oscillating Sliding"
The Korean Journal of Ceramics 5 [2] (1999) 155-161
- WAE03 R. Wäsche, unveröffentlichte Arbeiten, BAM (2003)
- WAN01 X. Wang, K. Kato, K. Adachi et al.
"The effect of laser texturing of SiC surface on the critical load for the transition of water lubrication mode from hydrodynamic to mixed"
Tribology International 34 (2001) 703-711
- WAN01/II S. Wang, M. Di Ventura, S. G. Kim et al.
"Atomic-scale dynamics of the formation and dissolution of carbon clusters in SiO₂"
Physical Review Letters 86 [26] (2001) 5946-5949
- WAN95 D. F. Wang, J. H. She, Z. Y. Ma
"Effect of microstructure on erosive wear behavior of SiC ceramics"
Wear 180 (1995) 35-41
- WAT53 W. Watt, G. H. Cockett, A. R. Hall
"Sintering of Zirconium Carbide by Hot-Pressing. Some Results of Preliminary Tests on Oxidation Resistance of Carbides"
Metaux (Corrosion-Ind.) 28 (1953) 222-237
- WEB56 W. W. Webb, J. T. Norton, C. Wagner
"Oxidation studies in metal-carbon systems"
Journal of Elektrochemical Society 103 (1956) 112-117
- WEI84 Wei, G. C. and Becher, P. F.
"Improvements in Mechanical Properties in SiC by the Addition of TiC Particles"
Journal of the American Ceramic Society 67 [8] (1984) 571-574
- WEI97 A. W. Weimer
"Carbide, nitride and boride materials: synthesis and processing"
Capman & Hall, London (1997)
- WES92 A. R. West
"Grundlagen der Festkörperchemie"
VCH Verlag, Weinheim (1992)
- WIE60 G. Wiebke
"Die Oxydation von Siliziumkarbid"
Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 37 [5] (1960) 219- 226
- WIL88 W. S. Williams
"Physics of Transition Metal Carbides"
Materials Science and Engineering A105/106 (1988) 1-10
- WIT03 K. Witke, persönliche Diskussionen, BAM I.32 (2003)
- WOY00 M. Woydt
"Tribological characteristics of polycrystalline Magneli-type titanium dioxides"
Tribology Letters 8 (2000) 117-130

- WOY87 M. Woydt, K.-H. Habig
"Technisch-physikalische Grundlagen zum tribologischen Verhalten keramischer Werkstoffe"
BAM Forschungsbericht 133 , Wirtschaftsverlag, Bremenhaven (1987)
- WOY90 M. Woydt, J. Kadoori, H. Hausner et al.
"Werkstoffentwicklung an Ingenieurkeramik nach tribologischen Gesichtspunkten"
Ceramic Forum International Berichte DKG 67 [4] (1990) 123-130
- WOY91 M. Woydt, A. Skopp, K-H. Habig
"Dry Friction and Wear of self-mated sliding couples of SiC-TiC and Si₃N₄-TiN"
Wear 148 (1991) 377-394
- WOY93 M. Woydt, A. Skopp
"Keramik-Keramik Verbundwerkstoffe mit verbesserten Reibungs- und Verschleißigenschaften"
Tribologie und Schmierungstechnik 40 [1] (1993) 23-29
- WOY97 M. Woydt
"Werkstoffkonzepte für den Trockenlauf"
Tribologie und Schmierungstechnik 44 [1] (1997) 14-19
- WOY98 M. Woydt, A. Skopp, I. Dörfel et al.
"Wear engineering oxides / anti-wear oxides"
Wear 218 (1998) 84-95
- WOY98/II M. Woydt
"Werkstoffkonzepte für den Trockenlauf"
Tribologie und Schmierungstechnik 44 [1] (1998) 14-19
- WOY99 M. Woydt, A. Skopp, I. Dörfel et al.
"Wear engineering oxides / anti-wear oxides"
Tribology Transactions 42 [1] (1999) 21-31
- WRI99 N. G. Wright, C. M. Johnson, A. G. O'Neill
"Mechanistic model for oxidation of SiC"
Materials Science and Engineering B61-62 (1999) 468-471
- XIA97 H. Xiao, T. Senda
"Friction and Wear of Silicon Carbide at Elevated Temperatures"
Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition 105 (1997) 805- 810
- XIA99 H. N. Xiao, Q. Q. Yang, Q. Z. Huang
"In-Situ Synthesis and Oxidation Resistance of C-SiC-TiC-TiB₂ Composite"
Key Engineering Materials 164-165 (1999) 109-112
- YAM89 Y. Yamamoto, K. Okamoto, A. Ura
"Influence of wear particles on wear and friction of silicon carbide in dry air and argon atmospheres"
Proc. Of the Eurotrib '89. 5th Int. Congr. Tribology, Espoo, Helsinki, Eds.: K. Holmberg, P. Nieminen, Vol. 3 (1989) 138-143
- YAM97 K. Yamada, M. Matsumoto, M. Matsubara
"Oxidation Mechanism of TiB₂ Particle Dispersed SiC and Oxidation Protection by SiC-CVD Coating"
Journal of the Ceramic Society of Japan 105 [8] (1997) 695-699

- YAR03 R. Yarim
"Einfluß von Gefüge und Phasenzusammensetzung auf das tribologische Verhalten keramischer Teilchenverbundwerkstoffe im System SiC-TiC-TiB₂ bei hohen Temperaturen"
DFG Bericht (2003) (wird veröffentlicht)
- YUS88 C. S. Yust, C. J. McHargue, L. A. Harris
"Friction and Wear of Ion-implanted TiB₂"
Materials Science and Engineering A105/106 (1988) 489-496
- ZIE96 B. Zimmerlin
"Einfluß von freiem Kohlenstoff und Umgebungsbedingungen auf Reibung und Verschleiß von SiC-Keramik im ungeschmierten Gleitkontakt"
Dissertation, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (1996)
- ZIM00 M. Zimmerman, M. Rombach, R. Blattner et al.
"Schädigungsmechanismen beim Gleitverschleiß von SiC"
Abschlußbericht des Keramikverbundes Karlsruhe-Stuttgart, 1997; In Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 15 [1] (2000) 183-195
- ZIM93 B. Zimmerlin, K.-H. Zum Gahr
"Sliding wear of SiC-C-composite materials"
Proc. 6th Int. Cong. On Tribology, Eurotrip '93, Vol. 3
Ed. M. Kozma (1993) 46-51
- ZUM01 K.-H. Zum Gahr, R. Blattner, D.-H. Hwang et al.
"Micro- and macro-tribological properties of SiC ceramics in sliding contact"
Wear 250 (2001) 299-310
- ZUM87 K.-H. Zum Gahr
"Microstructure and wear of materials"
Elsevier, Amsterdam (1987)
- ZUM99 K.-H. Zum Gahr, K. Völker
"Friction and wear of SiC fiber-reinforced borosilicate glass mated to steel"
Wear 225-229 (1999) 885-895
- ZWE98 M. Zweynert, H. Döring, J. Garcke et al.
„Anwendung von Magnéli-Phasen des Titandioxids in der elektrochemischen Technologie“
Chemie-Ingenieurwesen und Technologie 70 [7] (1998) 827-841